CHIMIA STĂRII SOLIDE 2

D. Becherescu V. Cristea
I. Menessy F. Winter

8666

Editura Științifică și Enciclopedică

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

DUMITRU BECHERESCU,
VIOREL CRISTEA,
IULIU MENESSY,
FRANCISC WINTER

CHIMIA STĂRII SOLIDE

VOL. II

175799
B.C.U. - IASI

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ
BUCUREȘTI, 1987

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nr. 34.871
BIBLIOTECA DE FIZICĂ
III, 8686

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

I. SISTEME OXIDICE (INCLUSIV SILICAȚI) 9

Cap. 1. Structura oxizilor cristalini 9
Cap. 2. Interacțiuni în sisteme oxidice 13
Cap. 3. Chimia spinelilor 19
Cap. 4. Echilibre de fază în sisteme oxidice 34
4.1. Sistemul Al_2O_3 34
4.2. Sistemul SiO_2 36
4.3. Sistemul GeO_2 38
4.4. Sistemul Pb—O 41
4.5. Sistemul Ln—O 42
4.6. Sistemul Ti—O 45
4.7. Sistemul Cr—O 47
4.8. Sistemul Mn—O 49
4.9. Sistemul Fe—O 52

Cap. 5. ZrO_2 și sistemele lui binare 54

Cap. 6. Echilibre de fază în sisteme binare cu SiO_2 57

6.1. Silicați alcalini 57
6.1.1. Sistemul $Li_2O—SiO_2$ 60
6.1.2. Sistemul $Na_2O—SiO_2$ 61
6.1.3. Sistemul $K_2O—SiO_2$ 62
6.2. Silicații metalelor din grupa a II-a 64
6.2.1. Sistemul $BeO—SiO_2$ 64
6.2.2. Sistemul $MgO—SiO_2$ 65
6.2.3. Sistemul $CaO—SiO_2$ 66
6.2.4. Sistemul $SrO—SiO_2$ 70
6.2.5. Sistemul $BaO—SiO_2$ 71
6.3. Sistemul $Al_2O_3—SiO_2$ 73
6.4. Sistemul $PbO—SiO_2$ 75
6.5. Sistemul $MnO—SiO_2$ 76
6.6. Sistemul $FeO—SiO_2$ 78
6.7. Sistemul $ZnO—SiO_2$ 80

Cap. 7. Echilibre de fază în sisteme binare $Me_2O_y—Me'_2O_3$ 80

7.1. Sisteme $Me^1_2O—Al_2O_3$ 80
7.2. Sisteme $MeO—Me_2O_3$ 82
7.2.1. Sistemul $CaO—Al_2O_3$ 84
7.2.2. Sisteme $SrO—Al_2O_3$ și $BaO—Al_2O_3$ 86
7.3. Sisteme $Me_2O_3—Al_2O_3$ 87
7.4. Sisteme pseudobinare 89
7.4.1. Sisteme cu Cr_2O_3 91
7.4.2. Sisteme cu oxizi de mangan 91
7.4.3. Sisteme cu oxizi de fier 93

Cap. 8. Echilibre de fază în sisteme ternare cu SiO_2 97

8.1. Sisteme $Me_2O—Me'_2O—SiO_2$ (Me, Me' = Li, Na, K) 97
8.2. Sisteme $Me'_2O—Me''O—SiO_2$ (Me' = Na, K; Me'' = Mg, Ca) 100
8.3. Sisteme $Me_2O—PbO—SiO_2$ 105
8.4. Sisteme $MeO—Me'O—SiO_2$ (Me, Me' = Mg, Ca, Ba) 105

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

8.5. Sisteme $MeO-FeO-SiO_2$ (Me = Mg, Ca) 111
8.6. Sisteme $Me_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$ 115
8.6.1. Sisteme $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Me = Li, Na, K) 119
8.6.2. Sisteme $MeO-Al_2O_3-SiO_2$ (Me = Mg, Ca, Ba, Pb, Mn, Fe) 125
8.6.3. Sisteme $Me_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (Me = Cr, Fe) și $MeO_2-Al_2O_3-SiO_2$ (Me = Ti, Zr) 132
8.7. Sisteme $Me_xO_y-Cr_2O_3-SiO_2$ (Me = Mg, Ca, Zr, Ti) 132
8.8. Sisteme $Me_xO_y-Fe_2O_3-SiO_2$ (Me = Na, K, Mg, Ca) 135
8.9. Sisteme $Me_xO_y-Me'O_2-SiO_2$ (Me = Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Si, Ba; Me = Ti, Zr) . 137
8.9.1. Sisteme $MeO-TiO_2-SiO_2$ (Me = Mg, Ca, Ba) 137
8.9.2. Sisteme $Me_xO_y-ZrO_2-SiO_2$ (Me = Na, Ca) 141

Cap. 9. Echilibre de fază în sisteme ternare fără SiO_2 143

Cap. 10. Echilibre de fază în sisteme cuaternare și polinare 148
10.1. Sisteme $(Na_2O, K_2O)-(MgO, CaO)-Al_2O_3-SiO_2$ 148
10.2. Sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 159

Cap. 11. Sisteme oxidice cu B_2O_3 și P_2O_5 160
11.1. Structura boraților și fosfaților cristalini 160
11.2. Sisteme binare și ternare cu B_2O_3 176
11.3. Sisteme binare și ternare cu P_2O_5 182

II. COMPUȘI NEOXIDICI REFRACTARI 193

Cap. 12. Cristalochimia compușilor neoxidici refractari 196
12.1. Caracteristici structurale generale 196
12.2. Natura legăturilor chimice 204

Cap. 13. Termodinamica compușilor refractari neoxidici 209
13.1. Stabilitatea termodinamică și caracteristicile termofizice 209
13.2. Stabilitatea chimică a compușilor refractari neoxidici 217

Cap. 14. Echilibre termice în sisteme refractare neoxidice 231
14.1. Sisteme binare metal-carbon 231
14.2. Sisteme binare nemetal-carbon 239
14.3. Sisteme binare metal-bor 242
14.4. Sistemul binar siliciu-bor 253
14.5. Sisteme binare metal-azot 254
14.6. Sisteme binare nemetal-azot 261
14.7. Sisteme binare metal-siliciu 264
14.8. Sisteme pseudobinare diborură-metal 275
14.9. Sisteme pseudobinare ale CrB_2, TiB_2 și ZrB_2 cu alte boruri 277
14.10. Sisteme pseudobinare de carburi 278
14.11. Sisteme pseudobinare de nitruri 278
14.12. Sisteme pseudobinare de siliciuri 278
14.13. Sisteme mixte de compuși refractari neoxidici 279

III. CHIMIA STICLELOR ANORGANICE 281

Cap. 15. Sisteme formatoare de sticlă 281

Cap. 16. Sticle silicatice 281
16.1. Sticla de cuarț 282
16.2. Sticle silicatice alcaline 286
16.3. Sticle silicatice binare cu oxizi ai metalelor calcoalcaline 292
16.4. Sticle silicatice tehnice 293
16.4.1. Sticle silico-calco-sodice 293
16.4.2. Sticle alumino-silicatice alcaline 309
16.4.3. Sticle silico-plumbice alcaline 310
16.4.3.1. Sticle silico-plumbo-potasice 312
16.4.3.2. Sticle silico-plumbo-sodice 312

Cap. 17. Sticle oxidice nesilicatice 316

17.1. Sticle boratice 316
17.2. Sticle fosfatice 322
17.3. Sticle pe bază de GeO_2 327
17.4. Sticle pe bază de TeO_2 331
17.5. Sticle pe bază de V_2O_5 335
17.6. Sticle pe bază de Al_2O_3 337
17.7. Sticle pe bază de Ga_2O_3 337
17.8. Sticle pe bază de carbonați 337
17.9. Sticle pe bază de TiO_2 338
17.10. Sticle pe bază de As_2O_3, Sb_2O_3 și Bi_2O_3 339
17.11. Sticle pe bază de MoO_3 și WO_3 342
17.12. Sticle pe bază de sulfați și seleniți 343
17.13. Sticle pe bază de azotați 344
17.14. Sticle pe bază de apă 347

Cap. 18. Sticle neoxidice 347

18.1. Sticle pe bază de halogenuri 347
18.2. Sticle calcogenidice 351

Bibliografie 357

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. SISTEME OXIDICE (INCLUSIV SILICAȚI)

CAPITOLUL 1. Structura oxizilor cristalini

Oxizii reprezintă probabil una din cele mai interesante și studiate clase de compuși, cu interes pentru chimia solidului. Practic, toate elementele (cu excepția unor gaze inerte) formează combinații cu oxigenul, în majoritatea cazurilor la diferite stări de oxidare.

O clasificare generală a oxizilor permite recunoașterea în această clasă de compuși a structurilor tipic ionice, respectiv moleculare și variate forme de trecere între aceste structuri limită.

Cu aproximația inerentă oricărei clasificări, după caracterul predominant al legăturilor chimice care condiționează structura, mulțimea oxizilor poate fi grupată în categoriile prezentate în tabelul I.1.

Tabelul I.1

Caracterul chimic al oxizilor în dependență de poziția elementelor în tabelul periodic

Oxizi cu rețele tipic ionice	Oxizi cu rețele ionice (stări de oxidare inferioare) și moleculare (stări de oxidare superioare)	Oxizi cu caracter predominant ionic	Oxizi și cu rețele atomice (cu caracter predominant covalent)	Oxizi cu rețele moleculare

																H	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Th	Pa													
		*Lantanide:		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		** Actinide:		(Th)	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

După cum se vede din tabel, oxizii metaloizilor prezintă rețele moleculare tipice. Ele se caracterizează printr-o volatilitate ridicată, care, pentru unele cazuri determină existența lor în condiții normale sub formă de gaz sau lichid.

BIBLIOTECA DE FIZICĂ

Combinațiile metalelor alcaline de forma Me_2O au toate, cu excepția Cs_2O, o structură de tip Anti-C_1 (vezi vol. I, tabelul II.25). Alături de acestea se cunosc și numeroși peroxizi și superoxizi conținînd ionii O_2^{2-} și O_2^-, cu o varietate structurală mai mare. Tabelul I.2 însumează principalele combinații ale metalelor alcaline cu oxigen.

Tabelul I.2

Rețeaua cristalină a oxizilor elementelor alcaline

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline Å			Sistemul cristalografic	Grupa spațială	Tipul structural
	a	*b*	*c*			
Li_2O	4,628	—	—	cubic	$Fm3m$	anti-C_1
Na_2O	5,561	—	—	cubic	$Fm3m$	anti-C_1
K_2O	6,449	—	—	cubic	$Fm3m$	anti-C_1
Rb_2O	6,755	—	—	cubic	$Fm3m$	anti-C_1
Cs_2O	4,256	—	18,99	trigonal	$R\bar{3}m$	anti-C_{19}
Li_2O_2	6,305	—	7,710	hexagonal	$P\bar{6}$	—
Na_2O_2	6,208	—	4,469	hexagonal	$P\bar{6}2m$	—
K_2O_2	6,736	7,001	6,479	rombic	$Cmca$	—
Rb_2O_2	4,201	7,075	5,983	rombic	$Immm$	—
Cs_2O_2	4,322	7,517	6,430	rombic	$Immm$	—
NaO_2	4,260	5,540	3,440	rombic	$Pnnm$	C_2
KO_2	4,034	—	6,699	tetragonal	$I4/mmm$	C_{11}

Metalele din grupa a II-a principală formează în mod obișnuit oxizi MeO cu structură NaCl, cu excepția doar a BeO, în care raza mică a cationului face imposibilă coordinația 6, acesta din urmă cristalizînd în tipul wurtzit. De asemenea beriliul este și singurul element din grupă care nu formează peroxizi MeO_2. Datele structurale cunoscute pentru aceste combinații sînt prezentate în tabelul I.3.

Tabelul I.3

Rețeaua cristalină a oxizilor elementelor din grupa a II-a

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline Å			Sistemul cristalografic	Grupa spațială	Tipul structural
	a	*b*	*c*			
BeO	2,69	—	4,37	hexagonal	$C6_3mc$	B_4
MgO	4,2112	—	—	cubic	$Fm3m$	B_1
CaO	4,7990	—	—	cubic	$Fm3m$	B_1
SrO	5,1396	—	—	cubic	$Fm3m$	B_1
BaO	5,5391	—	—	cubic	$Fm3m$	B_1
MgO_2	—	—	—	—	—	C_2
CaO_2	3,55	—	5,98	tetragonal	$I4/mmm$	—
SrO_2	3,57	—	6,63	tetragonal	$I4/mmm$	C_{11}
BaO_2	3,807	—	6,83	tetragonal	$I4/mmm$	C_{11}

Cu excepția borului, toate elementele din grupa a III-a formează oxizi caracteristici metalelor. Anhidrida borică, B_2O_3, cu structură hexagonală, este un oxid mezodesmic tipic, ceea ce explică diversitatea structurală a boraților, asemănătoare cu cea a silicaților și cu cea a germanaților (vezi vol. I, pag. 142). Ceilalți oxizi de bor cunoscuți, B_2O_2 și B_3O_2, au o importanță mult mai mică.

Metalele din această grupă, cu excepția aluminiului, prezintă valențe variabile.

Dintre oxizii cunoscuți, MeO (Ga, In), Me_2O (Ga, In, Tl) și Me_2O_3, doar structura acestora din urmă este complet elucidată (tabelul I.4).

Tabelul I.4

Rețeaua cristalină a oxizilor unor elemente din grupa a III-a

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline		Sistemul cristalografic	Grupa spațială	Tipul structural
	a	α			
$-\alpha Al_2O_3$	5,1272	55°17′	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
$-\alpha Ga_2O_3$	5,32	55°50′	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
In_2O_3	10,12	90°	cubic	$Ia3$	$D5_3$
Tl_2O_3	10,57	90°	cubic	$Ia3$	$D5_3$

În tabelul de mai sus au fost cuprinse doar formele stabile (tip corindon) ale primilor doi oxizi, ceilalți — pentru Al_2O_3 — vor fi prezentați în cadrul sistemelor Me-O.

În cadrul grupei a IV-a primele trei elemente prezintă un caracter nemetalic (C), respectiv semimetalic (Si, Ge). Dintre oxizii acestora, SiO_2 și GeO_2, cu o importanță deosebită pentru chimia solidului, vor fi tratați pe larg în capitolul rezervat sistemelor Me-O. Monoxizii lor (SiO, GeO) au structura în stare solidă incomplet cunoscută.

După cum rezultă și din tabelul I.1, oxizii carbonului formează rețele moleculare tipice în stare solidă, de simetrie cubică: CO de tip *B*21, iar CO_2 de tip *C*2.

Metalele tipice (Sn, Pb) din această grupă formează oxizi cu valențele 2 și 4. Alături de oxizii de tipul MeO și MeO_2 plumbul prezintă și un oxid Pb_2O, respectiv oxizii: Pb_2O_3 și Pb_3O_4 — de fapt oxizi dubli: $PbO \cdot PbO_2$ și $2PbO \cdot PbO_2$. Acești oxizi sînt prezentați în tabelul I.5.

Tabelul I.5

Rețeaua cristalină a oxizilor unor elemente din grupa a IV-a

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline Å				Sistemul cristalografic	Grupa spațială	Tipul structural
	a	*b*	*c*	α/β			
Pb_2O	7,044	5,631	3,938	82°	monoclinic	—	—
Pb_2O	5,391	—	—	—	cubic	$Pn3m$	$C3$
SnO	3,804	—	4,826	—	tetragonal	$P4/nmm$	$B10$
PbO roșu	3,955	—	4,999	—	tetragonal	$P4/nmm$	$B10$
PbO galben	5,470	4,733	5,879	—	rombic	Pba	—
Pb_2O_3	5,50	—	—	—	cubic	—	—
Pb_3O_4	8,815	—	5,025	—	tetragonal	$P4_2/mnm$	—
SnO_2	4,737	—	3,185	—	tetragonal	$P4_2/mnm$	$C4$
α-PbO_2	4,938	5,939	5,486	—	rombic	$Pbcn$	—
β-PbO_2	4,955	—	3,383	—	tetragonal	$P4_2/mnm$	$C4$

În grupa a V-a doar Bi_2O_3 poate fi considerat ca un oxid metalic. Între modificațiile acestuia se cunoaște una cubică cu tipul structural $D5_3$, caracteristică și altor oxizi metalici (de exemplu Ln_2O_3, vezi tabelul I.9), stabilă probabil doar în prezență de impurități.

Oxizii elementelor din această grupă, avînd rețele cu caracter molecular tipic (cu excepția importantă a N_2O_5 care în rețeaua cristalină prezintă ionii NO_2^+ și NO_3^-), sînt prezentați în tabelul I.6.

Tabelul I.6

Rețeaua cristalină a oxizilor elementelor din grupa a V-a

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline Å				Sistemul cristalografic	Grupa spațială	Tipul structural
	a	*b*	*c*	α/β			
N_2O	5,72	—	—	—	cubic	$Pa3$	$C2$
N_2O_2	6,68	3,96	6,55	127°9′	monoclinic	$P2_1/a$	—
N_2O_4	7,77	—	—	—	cubic	$Im3$	$C26b$
N_2O_5	5,45	—	6,66	—	hexagonal	$C6/mmc$	—
P_4O_{10}	16,3	8,14	5,26	—	rombic	$Fdd2$	—
P_4O_{10} instabil	7,44	—	—	87°	romboedric	$R3c$	—
P_4O_{10}	9,23	7,18	4,94	—	rombic	$Pnam$	—
As_4O_6	11,072	—	—	—	cubic	$Fd3m$	$D5_4$
As_4O_6	5,26	12,90	4,55	93°82′	monoclinic	$P2_1/m$	—
Sb_4O_6	11,15	—	—	—	cubic	$Fd3m$	$D5_4$
Sb_4O_6	4,93	12,48	5,43	—	rombic	$Pccn$	$D5_{11}$
Sb_2O_5	10,305	—	—	—	cubic	$Fd3m$	—
α-Bi_2O_3	5,84	8,16	7,49	112°56′	monoclinic	$P2_1/c$	—
β-Bi_2O_3	10,95	—	5,63	—	tetragonal	$P4b2$	$D5_{12}$
γ-Bi_2O_3	10,10	—	—	—	cubic	$I23$	—

În tabel nu sînt cuprinși oxizii As_2O_5 și Bi_2O_5, a căror structură este necunoscută.

Deși se cunosc numeroși oxizi cristalini ai elementelor din grupele principale VI, VII și O, date structurale există doar pentru puțini dintre aceștia (tabelul I.7).

Tabelul I.7

Rețeaua cristalină a unor elemente din grupele VI, VII și O

Oxidul	Parametrii rețelei cristaline Å				Sistemul cristalografic	Grupa spațială
	a	*b*	*c*	α/β		
SO_2	6,07	5,94	6,14	—	rombic	$Aba2$
α-SO_3	10,7	12,3	5,3	—	rombic	Pna
β-SO_3	6,20	4,06	9,31	100,83°	monoclinic	$P2_1/c$
SeO_2	8,353	—	5,051	—	tetragonal	$P4/mbc$
TeO_2	5,50	11,75	5,59	—	rombic	$Pcab$
PoO_2	5,637—5,698	—	—	—	cubic	$Fm3m$
PoO_2	5,45	—	8,36	—	tetragonal	—
H_2O	7,82	—	7,36	—	hexagonal	$C6_3mc$
H_2O II	7,8	4,5	5,56	—	rombic	$C222_1$
H_2O III	10,2	5,87	7,17	—	rombic	—
XeO_3	—	—	—	—	rombic	—

În tabel nu au fost cuprinși oxizii, chiar cei stabili în stare solidă în condiții normale (SeO_3, TeO_3, I_2O_5 etc.), pentru care nu sînt cunoscute date cristalografice sigure.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuprinderea gheții în acest tabel este justificată de caracterul general al acestui „oxid de hidrogen" — oxid cu rețea moleculară tipică ca și ceilalți compuși din tabelul I.7 (o oarecare excepție reprezintă doar TeO_2 și PoO_2 a căror structură se apropie mult de rețelele ionice).

Elementele din subgrupele secundare — tranziționale — ale sistemului periodic formează de regulă oxizi în mai multe stări de oxidare. Variația mică a razei ionice pentru aceeași cifră de oxidare determină ca oxizii de o anumită compoziție să prezinte de obicei structuri cristaline asemănătoare, indiferent de subgrupa din care fac parte.

În tabelul I.8 sînt sistematizați oxizii cunoscuți a acestor elemente.

Tabelul I.8

Compoziția oxizilor elementelor tranziționale și de tranziție internă

Me_2O	Cu, Ag, Au, Ta
MeO	Eu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Ti, V, Nb, Ta, Pa, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg.
Me_2O_3	Sc, Y, La, Ln, Ac, Pu, Am, Cm, Cf, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Au.
MeO_2	Ce, "Ce_4O_7", "Pr_4O_{11}", "Tb_4O_7", Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt.
Me_2O_5	Pa, U, Np, V, Nb, Ta, Mo, Re.
MeO_3	U, Cr, Mo, W, Tc, Re.
Me_2O_7	Mn, Tc, Re.
MeO_4	Ru, Os.
Me_xO_y	(Mn_3O_4) (Fe_3O_4) (Co_3O_4) (Ni_3O_4) (U_3O_8) (Np_3O_8) — oxizi dubli
Me_nO_{2n-1}	Serie omoloagă (Me = Ti, V) — faze „Magneli".
Me_nO_{3n-1}, M_nO_{3n-2}	Serii omoloage (Me = MoW) — bronzuri

Tabelul I.9 însumează datele cristalografice cunoscute pentru oxizii elementelor tranziționale (în ordinea cifrei de oxidare și a grupei, respectiv perioadei).

CAPITOLUL 2. Interacțiuni în sisteme oxidice

Sistemele formate din doi sau mai mulți oxizi, în condiții termodinamice favorabile, pot prezenta în funcție de natura componenților toată varietatea de interacțiuni caracteristice compușilor anorganici, de la reacția chimică propriu-zisă pînă la cea de formare, sub acțiunea activării termice, a unei topituri eutectice simple.

Principalele interacțiuni în sistemele oxidice (excluzîndu-se cele cu caracter particular, ca de exemplu cele de tip redox, de schimb de poziție sau reacțiile de adiție a unuia din componenți la o soluție solidă) pot fi grupate în următoarele categorii:

Formarea de topituri eutentice. Cazul cel mai simplu și mai general de interacțiune între două substanțe solide sub influența unei activări termice suficiente este formarea topiturilor eutectice. Acest fenomen are la bază scăderea entalpiei libere a amestecului în raport cu componenții puri, cauza fiind tendința generală a sistemelor termodinamice de a evolua spre o stare de entropie maximă.

Formarea topiturilor eutectice se întîlnește în toate sistemele oxidice dacă diferența razelor ionice ale cationilor exclud relația de izomorfie iar componenții prezintă o afinitate chimică reciprocă redusă.

Pentru anumite sisteme oxidice, cum sînt în general sistemele binare alcătuite din oxizi alcalini și alcalino-teroși, formarea topiturilor eutectice este singura interacțiune sesizabilă (excluzîndu-se eventuala formare a unor soluții solide parțiale, ca de exemplu, în sistemul CaO–MgO, după cum arată R. C. Doman, 1963)

Rețe aua cristalină a oxiziler metaleler tranziționale

Oxidul	Parametrii rețelei				Sistemul cristalografic	Grupă spațială	Tipul structural
	a	*b*	*c*	*α/β*			
1	2	3	4	5	6	7	8
Ta_2O	5,29	6,92	3,05		rombic	—	—
Cu_2O	4,2696				cubic	$Pn3m$	$C3$
Ag_2O	4,727				cubic	$Pn3m$	$C3$
EuO	5,1439				cubic	$Fm3m$	$B1$
UO	4,93				cubic	$Fm3m$	$B1$
NpO	5,01				cubic	$Fm3m$	$B1$
PuO	4,958				cubic	$Fm3m$	$B1$
AmO	4,95				cubic	$Fm3m$	$B1$
TiO	4,18				cubic	$Fm3m$	$B1$
VO	4,093				cubic	$Fm3m$	$B1$
NbO	4,2013				cubic	$Fm3m$	$B1$
TaO	4,439				cubic	$Fm3m$	$B1$
PaO	4,961				cubic	$Fm3m$	$B1$
MnO	4,444				cubic	$Fm3m$	$B1$
FeO	4,3088				cubic	$Fm3m$	$B1$
CoO	4,2603				cubic	$Fm3m$	$B1$
NiO	4,1946				cubic	$Fm3m$	$B1$
CdO	4,6943				cubic	$Fm3m$	$B1$
FeO	3,0499				hexagonal	—	—
PdO	3,036		5,34		tetragonal	$P4_2mmc$	$B10$
PtO	3,046		5,348		tetragonal	—	$B10$
CuO	4,684	3,425	5,129	99°9,46	monoclinic	$B2/b$	$B26$
ZnO	3,249		5,205		hexagonal	$P6_3mc$	$B4$
HgO	6,608	5,518	3,519		rombic	$Pnma$	$B10$
HgO	3,577		8,681		hexagonal	$P3_12$	—
Ti_2O_3	5,454			59, 10°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
V_2O_3	5,467			53, 75°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
Cr_2O_3	5,3613			55, 10°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
α-Fe_2O_3	5,4271			55,27°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
Co_2O_3	3,294			89,92°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
Rh_2O_3	5,47			55,72°	romboedric	$R\bar{3}c$	$D5_1$
La_2O_3	3,93		6,12		hexagonal	$C3m$	$D5_2$
Ce_2O_3	3,88		6,06		hexagonal	$C3m$	$D5_2$
Pr_2O_3	3,85		6,00		hexagonal	$C3m$	$D5_2$
Nd_2O_3	3,84		6,01		hexagonal	$C3m$	$D5_2$
Ac_2O_3	4,08		6,30		hexagonal	$C3m$	$D5_2$
Sc_2O_3	9,79				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Y_2O_3	10,6				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Sm_2O_3	10,85				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Eu_2O_3	10,84				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Gd_2O_3	10,79				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Tb_2O_3	10,70				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Dy_2O_3	10,64				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Ho_2O_3	10,58				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Er_2O_3	10,54				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Tm_2O_3	10,52				cubic	$Ia3$	$D5_2$
Yb_2O_3	10,39				cubic	$Ia3$	$D5_2$
Lu_2O_3	10,37				cubic	$Ia3$	$D5_3$
Mn_2O_3	9,41				tetragonal		
α-Mn_2O_3	8,85		9,95		cubic		
γ-Fe_2O_3	8,35						

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I. 9 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8
δ-Fe_2O_3	5,09		4,41		hexagonal		
Rh_2O_3	5,149	5,436	14,69		rombic		
Ag_2O_3	9,84				cubic		
CeO_2	5,40				cubic	*Fm3m*	C1
PrO_2	5,36				cubic	*Fm3m*	C1
Pr_6O_{11}	5,468				cubic	*Fm3m*	C1
TbO_2	5,213				cubic	*Fm3m*	C1
ThO_2	5,57				cubic	*Fm3m*	C1
$PaO_{2,2}$	5,505				cubic	*Fm3m*	C1
UO_2	5,47				cubic	*Fm3m*	C1
NpO_2	5,436				cubic	*Fm3m*	C1
PuO_2	5,397				cubic	*Fm3m*	C1
AmO_2	5,388				cubic	*Fm3m*	C1
CmO_2	5,372				cubic	*Fm3m*	C1
TiO_2rutil	4,5929		2,9591		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
TaO_2	4,709		3,065		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
CrO_2	4,41		2,86		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
β-MnO_2	4,395		2,87		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
RuO_2	4,519		3,116		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
OsO_2	4,51		3,19		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4
IrO_2	4,50		3,15		tetragohal	$P4_2/mnm$	C4
VO_2	5,743	4,517	5,375	122,61°	monoclinic	$P2_1$	C4s
MoO_2	5,610	4,843	5,526	119,62°	monoclinic	$P2_1$	C4s
WO_2	5,560	4,884	5,546	118,93°	monoclinic	$P2_1$	C4s
TeO_2	5,53	4,79	5,53	120°	monoclinic	$P2_1$	C4s
ReO_2	5,562	4,838	5,561	120,87°	monoclinic	$P2_1$	C4s
TiO_2 anatas	3,783		9,51		tetragonal	$I4_1amd$	
TiO_2 brookit	5,436	9,166	5,135		rombic	*Pbca*	
ZrO_2 monoclinic	5,17	5,26	5,30	80,170°	monoclinic	$P2_1/b$	
ZrO_2 cubic	5,07				cubic		
NbO_2	13,71		5,985		tetragonal		
HfO_2 monoclinic	5,11	5,14	5,28	99,82°	monoclinic	$P2_1/b$	
HfO_2 tetragonal	5,14		5,25		tetragonal		
U_2O_5	8,29	31,71	6,73		rombic		
V_2O_5	11,51	3,559	4,371		rombic	*Pmnm*	
α-Nb_2O_5	21,34	3,816	19,47		monoclinic		
δ-Nb_2O_5	3,607		3,925		hexagonal		
Nb_2O_5	6,19	3,65	3,94		rombic		
Ta_2O_5	6,2	3,67	3,90		rombic		
UO_3	4,146				cubic		
UO_3	3,963		4,16		hexagonal		
UO_3	13,01	10,72	7,51		rombic		
CrO_3	4,789	8,557	5,743		rombic	*Aba*	
MoO_3	3,9	13,8	3,7		rombic	*Pbmm*	
WO_3	7,285	7,517	3,835	90,90°	monoclinic	$P2_1/b$	
WO_3	5,25		3,915		tetragonal	$P4/nmn$	DO_9
ReO_3					tetragonal	$P4/nmn$	DO_9
O_3O_4	4,519		3,21		tetragonal	$P4_2/mnm$	C4

Reacții de substituție izomorfă. Avînd un singur anion, relațiile de izomorfie în sisteme oxidice sînt condiționate exclusiv de mărimea relativă a cationilor. Din acest motiv, sistemelor oxidice le sînt caracteristice toate posibilitățile de substituție oferite de seriile izovalente iar substituția cuplată este caracteristică în primul rînd acestora (vezi vol. I, cap. II, 6.1).

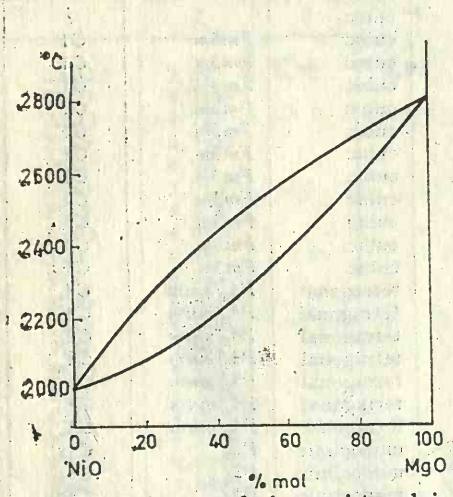


Fig. I.1. Diagrama de faze a sistemului MgO—NiO (H. Wartenberg, E. Prophet [247]).

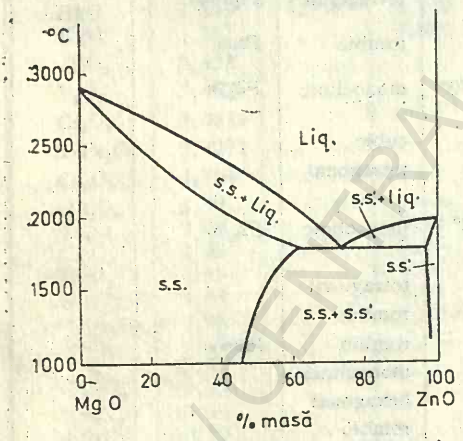


Fig. I.2. Diagrama de faze a sistemului MgO—ZnO (R. E. Segnit, A. E. Holland [200]).

Referitor la structura soluțiilor solide binare formate se pot întîlni două cazuri principale:

— cînd cei doi componenți au structură (rețea) identică se va forma o soluție solidă unică de aceeași structură (de exemplu sistemul MgO—NiO, fig. I.1);

— cînd cei doi componenți au structuri diferite, se formează două soluții solide, care corespund unei substituții parțiale a fiecăruia dintre cationi în rețeaua celeilalte (de exemplu sistemul MgO—ZnO, fig. I.2).

Reacții de tip acido-bazic cu formare de săruri. Formarea sărurilor prin interacțiunea unui oxid acid cu un oxid bazic este unul din capitolele importante ale chimiei în general și numai printr-o extindere forțată a domeniului ea ar putea prezenta un interes particular pentru chimia solidului.

Această interacțiune corespunde din punct de vedere structural formării rețelelor anizodesmice și mezodesmice (vezi capitolul II.7.3. vol. I). Înșirarea diversității acestor compuși ar încărca în mod inutil volumul acestei lucrări: din acest motiv vom enumera ca exemple doar marea varietate a silicaților și boraților (mezodesmici), sulfaților, carbonaților, azotaților, cromaților etc. (anizodesmici).

Este însă interesant de remarcat că și unii oxizi anizodesmici tipici (spre exemplu: SO_4^{2-}) pot duce la o varietate structurală asemănătoare cu cea prezentată pentru silicați și borați în vol. I, cap. 2.7.3.3.

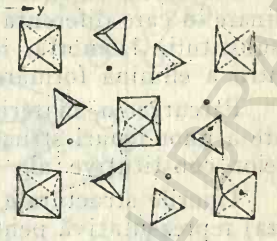
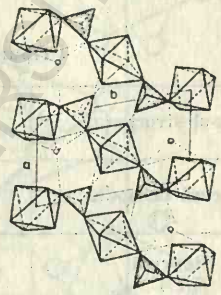
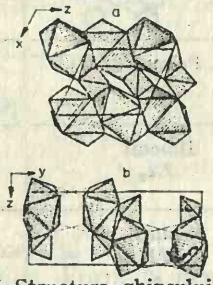
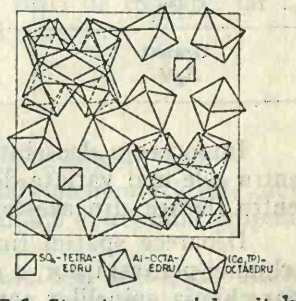
Reacții cu formare de oxizi micști. Prin reacția dintre doi (sau mai mulți) oxizi, deseori se pot forma combinații în care structura este alcătuită, în esență, din două (sau mai multe) specii cationice și ioni de oxigen.

Aceste combinații, denumite generic oxizi micști, se pot clasifica după numărul speciilor prezente în oxizi binari, ternari, cuaternari etc. Categoriei oxizilor binari îi este rezervată în literatura de specialitate denumirea de oxizi dubli.

În comparație cu sărurile, oxizii micști se diferențiază prin aceea că în structura lor nu apare nu anion complex care printr-o interacțiune oarecare poate să fie trecut într-un alt compus.

Tabelul I.10

Tipurile structurale ale sulfaților

Tipul de structură	Exemple	Model
Sulfați cu structură insulară	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	 Fig. I.3. Structura schönitului $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.
Sulfați cu structură insulară complexă (oligomeri ciclici)	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	
Sulfați cu anionul macromolecular unidimensional (în lanț)	$MgSO_4 \cdot H_2O$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	 Fig. I.4. Structura calcanitului $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.[145]
Sulfați cu anionul macromolecular bidimensional (stratificat)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $K_2Pb(SO_4)_2$ $CdSO_4$	 Fig. I.5. Structura ghipsului $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [145].
Sulfați cu anionul macromolecular tridimensional (cu carcasă)	$(Ca_3Ln)Al_2SO_4F_{12} \cdot 11H_2O(OH)$	 Fig. I.6. Structura ciuhrovitului $(Ca_3Ln)Al_2 \cdot SO_4F_{12} \cdot 11H_2O(OH)$ [145].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, terminologia, împrumutată din chimia sărurilor de: titanați, aluminați, ferite etc., trebuie considerată ca denumire convențională, fără o semnificație structurală.

Formarea oxizilor micști este caracteristică sistemelor oxidice binare sau polinare în care diferența razelor cationice este suficient de mare pentru a exclude o substituție izomorfă, iar diferența de electronegativitate suficient de scăzută pentru a elimina formarea sărurilor tipice.

Parcurgerea materialului descriptiv existent pune în evidență frecvența mare a unor tipuri structurale favorizate prin împachetarea compactă a particulelor constitutive ale rețelei fazei oxidice mixte.

Tipurile structurale ale oxizilor dubli se denumesc de obicei după mineralul (faza) reprezentativă pentru mulțimea fazelor cu aceeași structură, respectiv pentru care structurile prezintă un grad de înrudire cristalochimică pronunțată, adică provin una din alta printr-o deformare minimă a rețelei.

Tabelul I.11

Tipurile structurale mai importante ale oxizilor dubli

Tipul structural	Compusul reprezentativ	Exemple
Clorură de sodiu $B1$	NaCl (Fig. II. 56, vol. I)	$LiFeO_2$, Li_2TiO_3
Fluorină $C1$	CaF_2 (Fig. II.57, vol. I)	$La_2Zr_2O_7$, $Ce_2Zr_2O_7$
Rutil C_4	TiO_2 (Fig. II.58, vol. I)	$ZrGeO_4$, $ZrSiO_4$ $CrNbO_4$ $MgNb_2O_6$
Perovskit $E2_1$	$CaTiO_3$ (Fig. II.40, vol. I)	$NaNbO_3$, $KNbO_3$ $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ $NdAlO_3$, $YAlO_3$
Ilmenit $E2_2$	$FeTiO_3$ (homeotip cu Al_2O_3; Fig. II.59, vol. I)	$MgTiO_3$, $LiNbO_3$
Spinel $H1_1$	$MgAl_2O_4$ (Fig. II.60, vol. I)	$ZnCr_2O_4$ $CuCo_2O_4$ $TiMg_2O_4$
$NaHF_2$ $F5_1$	$NaHF_2$ (Fig. II.102, vol. I)	$LiVO_2$, $NaFeO_2$
Granat S_1H	$Y_3Al_5O_{12}$ (Fig. I.7)	$Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$

Importanța deosebită pe care au dobîndit-o oxizii micști în ultimele decenii, pentru cele mai variate domenii ale tehnicii, a determinat dezvoltarea unei chimii pentru fiecare din aceste categorii în parte.

Deoarece spațiul limitat al acestui volum nu permite tratarea exhaustivă a chimiei perovskiților, a oxizilor dubli de tip rutil, a granaților etc. vom prezenta doar chimia spinelilor considerată de noi reprezentativă pentru stadiul actual al cunoștințelor.

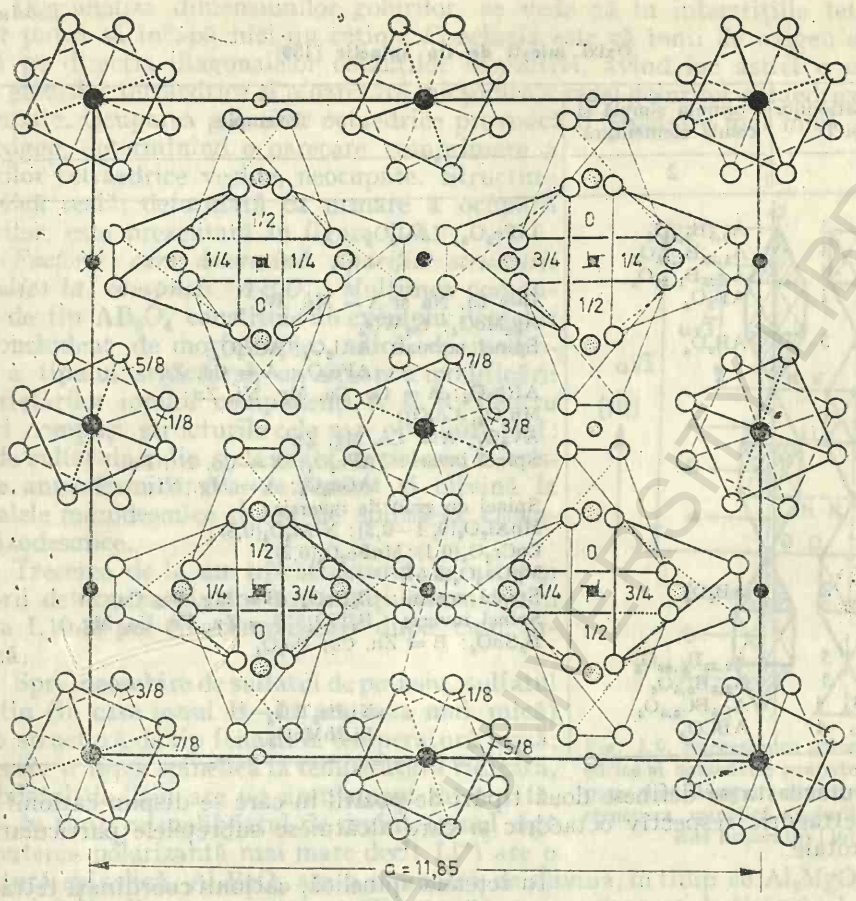


Fig. I.7. Structura granatului $Y_3Al_5O_{12}$ [23].

CAPITOLUL 3. Chimia spinelilor

Compușii oxidici ce cristalizează izomorf cu mineralul $MgAl_2O_4$, numit spinel, sînt cunoscuți sub denumirea de spineli sau spinelide. Formula generală a acestora poate fi scrisă sub forma: Ac_1, Bc_2, Cc_3, ..., Zc_nO_4, unde O este ionul de oxigen; A, B, C ... Z reprezintă cationi cu diferite stări de oxidare; iar c_1, c_2 ... c_n — coeficienții lor stoechiometrici, care respectă relația:

$$\sum_{i=1}^{i=n} c_i = 3$$

Exemple de oxizi micști de tip spinelic sînt indicate în tabelul I.12.

În rețeaua de tip spinel (vezi vol. I, fig. II.60) celula elementară este alcătuită din opt unități Ac_1, Bc_2 ... Zc_nO_4 și are simetrie cubică aparținînd grupului spațial O_h^7—$Fd3m$.

Ionii de oxigen, mai voluminoși, avînd o mobilitate mai mică, determină o rețea cubică compactă, relativ rigidă, cu parametrul de rețea egal cu $a/2$. În

Tabelul I.12

Oxizi micști de tip spinelic [130]

Valența cationilor A și B		Formula simplă și celula elementară	Exemple
1		2	3
1	3	$A_{0,5}B_{2,5}O_4$	$LiFe_5O_8$; $LiAl_5O_8$
1	4	$A_{1,33}B_{1,66}O_4$	
1	5	$A_{1,75}B_{1,25}O_4$	
6	1	AB_2O_4	B = Li, Na și A = Mo, W Ag_2MoO_4; K_2WO_4
2	3	AB_2O_4	Spinel normal: AAl_2O_4; ACr_2O_4; AFe_2O_4; A = Cd, Zn ARh_2O_4; A = Co, Cu, Mg, Ni, Zn; Mn_3O_4, Co_3O_4; AV_2O_4; A = Co, Mg, Zn Spinel invers: AFe_2O_4; A = Co, Ni, Fe; AGa_2O_4; A = Mg, Ni; Spinel cu grad de inversie: 1 $MnAl_2O_4(0,1-0,3)$; $NiAl_2O_4(0,8)$; $CuCr_2O_4(0,1)$; $MnFe_2O_4(0,2)$; $MgGa_2O_4(0,67)$
4	2	AB_2O_4	Spinel normal: B_2GeO_4; B = Mg, Fe, Co, Ni Spinel invers: B_2TiO_4; B = Zn, Fe, Co, Mg, B_2SnO_4; B = Zn, Co; Pb_3O_4
2	5	$A_{2,33}B_{0,66}O_4$	
2	5	$A_{2,3}B_{0,5}O_4$	
2, 3, 4		$A_{1,5}BC_{0,5}O_4$	$Ni_3Fe_3TiO_8$
1, 3, 4		$ABCO_4$	$LiRhMnO_4$

raport cu aceasta se definesc două tipuri de poziții în care se dispun cationii coordinați tetraedric respectiv octaedric și care alcătuiesc subrețelele particulare ale rețelei totale.

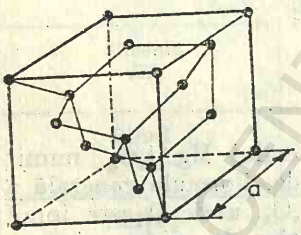


Fig. I.8. Subrețeaua cationilor coordinați tetraedric din rețeaua spinelică [16].

În rețeaua spinelică, cationii coordinați tetraedric au o rețea de tip diamant, rezultată prin întrepătrunderea a două rețele cubice compacte, cu parametrul celulei egal cu a (fig. I.8) la 1/4 din lungimea diagonalei cubului.

Aranjamentul cationilor cu coordinare octaedrică, care alcătuiesc cea de-a doua subrețea, este mai complicat. El rezultă prin întrepătrunderea unei rețele cubice compacte (cu parametrul celulei a) cu alte trei identice, la 1/4 din diagonalele fețelor ce se intersectează într-un vîrf.

Din structura compactă a rețelei ionilor de oxigen, considerați ca sfere rigide, tangente, cu raza (r) egală cu 1,32 Å, se pot calcula mărimile caracteristice rețelei spinelice ideale.

Parametrul rețelei a este dat de relația $a = 4\sqrt{2}r$ și este egal cu 7,5 Å; raza golurilor tetraedrice este dată de relația: $r_t = \frac{\sqrt{3}}{8}a - r$ și este egală cu 0,297 Å, iar raza golurilor octaedrice este dată de relația: $r_e = \frac{1}{4}a - r$ și este egală cu 0,546 Å.

Din analiza dimensiunilor golurilor, se vede că în interstițiile tetraedrice nu ar putea să încapă nici un cation. Concluzia este că ionii de oxigen se deplasează pe direcția diagonalelor octanților respectivi, avînd loc astfel o mărire a razei golurilor tetraedrice și o oarecare micșorare a razei golurilor octaedrice vecine, neocupate. Ocuparea golurilor octaedrice provoacă o deplasare mai mică a ionilor de oxigen, determinînd o oarecare comprimare a golurilor tetraedrice vecine, neocupate. Structura spinelică reală, deformată ca urmare a ocupării golurilor, este prezentată în figura I.9.

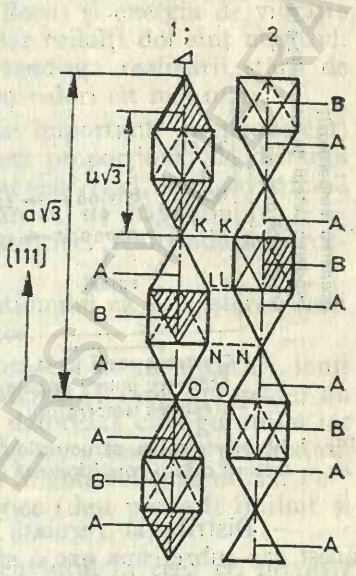


Fig. I.9. Succesiunea golurilor tetraedrice și octaedrice ocupate și neocupate de-a lungul direcției [111] în structura spinelică (golurile ocupate sînt hașurate) [16].

Factorii care determină apariția structurii spinelice la compușii AB_2O_4. Mulțimea compușilor de tip AB_2O_4 constituie un exemplu deosebit de concludent de morfotropie, adică de modificare a tipului structural, ca urmare a modificării proprietăților ionilor componenți A și B. Pentru acești compuși structurile cele mai obișnuite sînt: cea de sulfat de sodiu și de sulfat de potasiu la cristalele anizodesmice; cea de fenacit și olivină la cristalele mezodesmice și cea de spinel la cristalele izodesmice.

Trecerea de la un tip structural la altul și factorii determinanți sînt prezentați schematic în figura I.10 și pot fi exemplificați după cum urmează.

Spre deosebire de sulfatul de potasiu, sulfatul de litiu (în care ionul B—Li are raza mai mică) are o structură de tip fenacit la temperatură joasă, respectiv o rețea spinelică la temperatură ridicată. Molibdatul de litiu are un aranjament de tip fenacit, în timp ce molibdatul de argint (ionul Ag^+ are puterea polarizantă mai mare decît Li^+) are o structură spinelică. Al_2BeO_4 are o structură de olivină, în timp ce Al_2MgO_4 (avînd cationul A de dimensiuni mai mari) prezintă un aranjament de tip spinel. În seria sulfaților de K, Rb și Cs, trecerea la structură de tip fenacit are loc la temperatură cu atît mai mare, cu cît este mai mare raza cationului alcalin.

În concluzie, în primă aproximare, apariția structurii spinelice este favorizată de prezența unor ioni B cu rază mică și putere polarizantă mare, a unor ioni A de rază mai mare și putere polarizantă redusă precum și de temperatura ridicată.

Ordonarea în rețeaua spinelică. Deoarece în rețeaua spinelică există cel puțin două feluri de cationi, care se pot așeza în două feluri de goluri, apar în mod evident mai multe distribuții posibile ale cationilor. Ordonarea structurii spinelilor stoechiometrici prezintă două aspecte:

1) În primul rînd, *ordinea la mică distanță* se referă la coordinarea comparativă a celor două feluri de cationi, adică la repartiția acestora între cele două feluri de goluri. Din acest punct de vedere se disting: spineli normali, spineli inverși și spineli cu structură intermediară.

În spinelii normali, golurile sînt ocupate omogen de un anumit tip de cationi. Cationii A, prezenți în proporție mai mică, ocupă golurile tetraedrice (*a*), iar cationii B, prezenți în proporție mai mare, ocupă golurile octaedrice (*b*). Structura ordonată a spinelilor normali este redată deci de formula $Aa(Bb)_2O_4$.

În spinelii inverși, golurile octaedrice au o ocupare neomogenă, conținînd jumătate din cationii B și toți cationii A, iar golurile tetraedrice sînt ocupate omo-

gen de cealaltă jumătate a cationilor B, prezenți în proporție mai mare. Această structură ordonată se poate reda prin formula $BaBbAbO_4$.

În sfîrșit, în cazul spinelilor cu structură intermediară ambele tipuri de goluri au o ocupare neomogenă, conținînd atît cationii A cît și cationii B. Această structură dezordonată se poate reda prin formula $(A_{1-\lambda})a(B_\lambda)a(A_\lambda)b(B_{2-\lambda})bO_4$, în care parametrul λ se numește grad de inversiune.

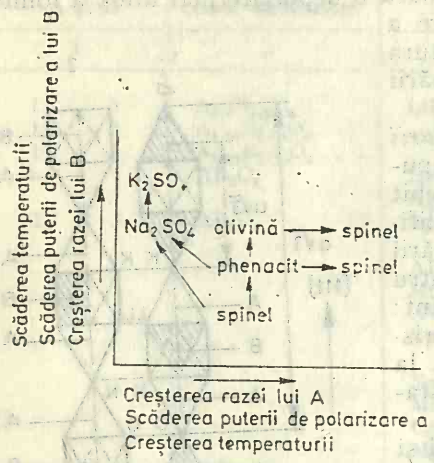


Fig. I.10. Morfotropia structurilor $A_3B_2K_4$ și factorii care o condiționează [16].

Formula indicată mai sus poate fi socotită drept o formulă generală de redare a ordinii apropiate în spinelii AB_2O_4, deoarece pentru $\lambda = 0$ se găsește formula spinelilor normali iar pentru $\lambda = 1$ cea a spinelilor inverși.

Spinelii pentru care $\lambda = 2/3$ au o repartiție întîmplătoare a cationilor în goluri și se numesc spineli de tip statistic.

2) Al doilea aspect al ordonării structurii spinelice vizează *ordinea de mare distanță*, adică distribuția ordonată a cationilor în cele două subrețele. Acest mod de ordonare se ia în considerare numai atunci cînd cel puțin o subrețea este alcătuită din cationi diferiți. În acest sens se disting trei tipuri de ordonare:

— Distribuția regulată 1:1 în subrețeaua cationilor tetracoordinați. În acest caz subrețeaua are o structură de tip blendă, fiecare cation de un anumit tip fiind înconjurat de patru cationi de alt tip. O astfel de ordonare a fost pusă în evidență pentru: $(Li^+_{0,5})a(Fe^{3+}_{0,5})a(Cr^{3+}_2)bO_4$.

— Distribuția regulată 1:1 în subrețeaua cationilor coordinați octaedric, pusă în evidență pentru prima oară pentru magnetită. În subrețeaua cationilor octaedrici se dispun alternativ straturile de cationi Fe^{2+} și cele de Fe^{3+} rezultate prin întrepătrunderea a cîte două rețele cubice compacte ale fiecărui cation.

— Distribuția regulată 1:3 în subrețeaua cationilor coordinați octaedric, rezultată prin întrepătrunderea a trei rețele cubice compacte ale unui cation cu o rețea a celuilalt, a fost demonstrată pentru compusul $(Fe^{3+})a(Li^+_{0,5})b(Fe^{3+}_{1,5})bO_4$.

În cazul spinelilor nestoechiometrici, rețeaua prezintă defecte care pot apărea atît în subrețelele cationice (vacanțe cationice) cît și în rețeaua oxigenului (vacanțe anionice).

Dacă în cazul spinelilor oxidați (exces de B_2O_3), prezența vacanțelor cationice este unanim admisă, în cazul celor reduși (exces de AO) se admite, mai curînd, amplasarea cationilor în interstiții decît existența vacanțelor de oxigen.

Deși s-au făcut încercări, pînă în prezent nu există încă o descriere clară a tipurilor și distribuției defectelor în rețeaua spinelică.

Formarea unei rețele spinelice normale sau inverse se datorează unor factori care reglează repartiția cationilor între pozițiile tetraedrice și octaedrice. Dintre aceștia mai importanți sînt:

1) *Razele cationilor.* Deoarece raza golului octaedric este de aproape două ori mai mare decît raza celui tetraedric, cationii cu volum mai mare vor avea tendința să ocupe golurile octaedrice. Din acest punct de vedere, în general, în cazul cationilor $2^+—3^+$ este favorizată structura de spinel invers, iar în cazul cationilor $2^+—4^+$ cea de spinel normal. În felul acesta se poate explica de ce $Me^{2+}_2GeO_4$ ($r_{Ge^{4+}} = 0{,}53$ Å) au structură de spinel normal, în timp ce $Me^{2+}_2SnO_4$ ($r_{Sn^{4+}} = 0{,}71$ Å)

au structură de spinel invers. Asemenea concluzii asupra influenței dimensiunii cationilor relativ la ocuparea golurilor pot fi deduse însă numai pentru ionii cu aceeași sarcină și cu aceeași structură electronică.

2) *Sarcina cationilor.* Energia unei rețele cristaline ionice se compune din patru termeni, și anume: energia electrostatică (Madelung), energia de atracție van der Waals, energia de repulsie la distanțe mici (Born) și energia de vibrație a ionilor din cristal. Primii doi termeni sînt pozitivi iar ceilalți doi sînt negativi. În general, la formarea unei rețele cristaline există tendința realizării stării de minimă energie, deci pentru care primii doi termeni iau valori cît mai mari.

Deoarece energia electrostatică (termenul cel mai important, preponderent) depinde direct proporțional de sarcina ionului și invers proporțional de distanța minimă pînă la ionul de semn contrar, rezultă că, la aceeași rază, ionii cu sarcină mai mare vor prefera golurile octaedrice. Astfel, în titanatul de magneziu ($r_{Mg^{2+}} = 0{,}65$ Å, $r_{Ti^{4+}} = 0{,}68$ Å) titanul ocupă poziții octaedrice, realizîndu-se structura de spinel invers.

După cum se poate observa, creșterea sarcinii cationului ca și creșterea razei măresc tendința acestuia de-a ocupa golurile octaedrice.

3) *Configurația electronică a cationilor.* Se constată că, în unele cazuri, ionii cu densități de sarcină aproximativ egale (aceeași sarcină și raze apropiate) au tendințe diferite de ocupare a golurilor. Acest fapt se datorează configurațiilor lor electronice diferite. Astfel, în timp ce Zn^{2+} ($r = 0{,}74$ Å) are o tendință pronunțată de a ocupa golurile tetraedrice (dar poate fi întîlnit și în golurile octaedrice), Fe^{2+} ($r = 0{,}76$ Å) are tendința de a ocupa golurile octaedrice (deși poate fi întîlnit și în goluri tetraedrice).

Configurația electronică a cationilor își spune cuvîntul în ceea ce privește tendința de ocupare a pozițiilor tetraedrice sau octaedrice, prin influența cîmpului cristalin. O astfel de influență nu apare în cazul ionilor cu structură de gaz nobil, cu substrat „*d*" semicomplet sau complet ocupat. Acesta este motivul pentru care ioni ca: Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+} (configurație de gaz rar), Mn^{2+}, Fe^{3+} (substrat „d" semiocupat) și Zn^{2+}, Ga^{3+} (substrat „*d*" complet ocupat) pot fi întîlniți atît în golurile tetraedrice cît și în cele octaedrice, în funcție de preferința partenerului impusă de parametrii amintiți. Influența cîmpului cristalin își spune însă cuvîntul în cazul cationilor cu nivel „*d*" parțial ocupat. Teoria influenței cîmpului cristalin asupra stabilizării energetice a ionilor a fost inițiată de Romeijin și desăvîrșită apoi de Orgel, Dunitz și Mc Clure. În esență, influența cîmpului cristalin, adică a proximei vecinătăți, constă în următoarele:

Atunci cînd un cristal cu nivel „*d*" în curs de completare intră în cîmpul electrostatic, de simetrie mai scăzută decît cea sferică, al unor sarcini negative, considerate punctiforme (anioni sau dipoli numiți liganzi), are loc suprimarea degenerării energetice a orbitalilor „*d*". Orbitalii orientați pe direcția liganzilor își măresc energia, în timp ce aceia orientați pe direcții intermediare și-o micșorează.

Valoarea scindării energetice se determină din date optice și depinde de intensitatea cîmpului electronic creat de liganzi (vezi vol. I, fig. II.136).

Din acest punct de vedere liganzii se pot ordona într-un șir în ordinea crescătoare a scindării Δ pe care o realizează; șir numit serie spectrochimică.

Datorită diferențierii energetice a orbitalilor „*d*", în funcție de relația ce se stabilește între parametrul de scindare și energia necesară cuplării de spin P, configurațiile d^1—d^3, în cîmp octaedric, și configurațiile d^3—d^8, în cîmp tetraedric, pot apărea în două stări. Starea de spin maxim, normală, se realizează atunci cînd $\Delta < P$, iar cea de spin minim apare atunci cînd $\Delta > P$.

Stabilizarea energetică a unui ion tranziţional prin influenţa cîmpului cristalin este dată de relaţiile:

$\Delta E = \frac{1}{10}\Delta(4m - 6n)$ pentru ionii în cîmp octaedric (Δ = parametrul de scindare, m = numărul de electroni pe orbitalii $d\gamma$; n = numărul de electroni pe orbitalii $d\varepsilon$);

$\Delta E = \frac{1}{10}\Delta(6p - 4q)$ pentru ionii în cîmp tetraedric (Δ = parametrul de scindare, p = numărul de electroni pe orbitalii $d\varepsilon$; q = numărul de electroni pe orbitalii $d\gamma$).

Trebuie să remarcăm că pentru configuraţiile d^5 (semiocupate, în starea normală cu spin maxim) şi d^{10} (ocupare completă) stabilizarea energetică este nulă ($\Delta E = 0$).

În cazul cationilor cu configuraţii d^4 — spin maxim (Mn^{3+}), d^7 — spin minim (Co^{2+}, Ni^{3+}) şi d^9 (Cu^{2+}) apare o stabilizare suplimentară în cîmp octaedric, ca urmare a suprimării degenerării orbitalilor t_{2g} şi e_g, dar în special a acestora din urmă care sînt inegal ocupaţi, prin comprimarea octaedrului într-un plan π ce conţine două axe A^4 (efect Jahn-Teller). Efectul Jahn-Teller, adică stabilizarea unor configuraţii electronice ca urmare a distorsionării poliedrului de coordinare ce suprimă degenerarea energetică a orbitalilor d_ε şi d_γ, se manifestă, deşi mai puţin, şi în cîmpuri tetraedrice pentru configuraţiile d^3, şi d^4 — spin maxim şi pentru d^8 şi d^9.

În tabelul I.13 sînt indicate energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru diferiţii ioni tranziţionali cu spin maxim, pe baza datelor lui Orgel, Dunitz şi Mc

Tabelul I.13

Energia de stabilizare în cîmp cristalin pentru cîţiva ioni ai metalelor tranziţionale din datele lui Dunitz-Orgel şi Mc. Clure (în paranteză) cu privire la aquocomplecşi

Ionul	$-\Delta E$ octaedric kcal/mol	$-\Delta E$ tetraedric kcal/mol	$-(\Delta E_o - \Delta E_t)$ kcal/mol
Mn^{2+}	0	0	0
Fe^{2+}	11,9(11,4)	7,9(8,5)	4(3,9)
Co^{3+}	— (45)	— (26,0)	—(19,0)
Co^{2+}	22,2(17,1)	14,8(15,0)	7,4(2,1)
Ni^{2+}	29,2(29,3)	8,6(6,5)	20,6(22,8)
Cu^{2+}	21,6(22,2)	6,4(6,6)	15,2(15,6)
Ti^{3+}	20,9(23,1)	14,0(15,4)	6,9(7,7)
V^{3+}	38,3(30,7)	25,5(28,7)	12,8(12,0)
V^{2+}	— (40,2)	—(8,7)	—(31,5)
Cr^{3+}	53,7(60)	16,0(13,3)	37,7(46,7)
Mn^{3+}	32,4(35,9)	9,6(10,6)	22,8(25,3)
Fe^{3+}	0	0	0

Clure cu privire la aquocomplecşi. Datele se pot utiliza însă integral şi pentru oxizi.

Urmărind datele tabelului, atrage atenţia faptul că stabilizarea în cîmp cristalin favorizează acapararea de către golurile octaedrice a tuturor ionilor cu spin maxim, cu excepţia celor cu configuraţia d^5.

Prin urmare, explicarea tendinţei cationilor de a ocupa anumite goluri în reţeaua spinelică este posibilă numai dacă se iau în considerare atît efectele coulombiene cît şi influenţa cîmpului pentru fiecare caz concret în parte.

Din determinări experimentale s-a stabilit că unii ioni cum sînt: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{4+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} au tendinţa preponderentă de a ocupa golurile tetraedrice; ioni ca: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} şi Li^{+} sînt indiferenţi, putînd ocupa atît goluri tetraedrice cît şi octaedrice, în timp ce ionii de Ni^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Sn^{4+}, V^{4+}, V^{3+} şi Rh^{3+} ocupă în mod obişnuit doar goluri octaedrice.

Aşezarea acestor ioni într-o astfel de succesiune, încît ionii care se găsesc la începutul seriei să ocupe preferenţial golurile tetraedrice faţă de cei care îi urmează, deşi nu poate fi strict fundamentată teoretic, reprezintă o bază utilă pentru discutarea calitativă a repartiţiei cationilor între goluri şi reţeaua spinelică, adică a ordonării la mică distanţă.

Pe baza datelor experimentale, această serie este: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{4+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Li^{+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}, V^{4+}, Rh^{3+}.

Poziţia cationilor în serie este determinată de variaţia entalpiei libere (ΔG) în reacţia de interschimbare a ionilor consideraţi, aflaţi în goluri diferite. De exemplu, din valoarea pozitivă a variaţiei entalpiei libere pentru reacţia: $Zn_a^{2+} + Ge_b^{4+} \rightarrow Zn_b^{2+} + Ge_a^{4+}$ rezultă că ionul de zinc bivalent are tendinţă mai mare de a ocupa golul tetraedric decît ionul de germaniu tetravalent şi se aşează înaintea acestuia în seria amintită.

Rezolvarea cantitativă a problemei succesiunii ionilor în această serie se poate realiza prin atribuirea de valori arbitrare entalpiilor libere pentru fiecare atom, astfel încît diferenţa entalpiilor libere a doi ioni să corespundă variaţiei de entalpie liberă (ΔG) în reacţia lor de interschimbare.

O altă metodă porneşte de la faptul că variaţia entalpiei libere în reacţia de interschimbare a ionilor ce ocupă poziţii diferite în reţea depinde de potenţialele chimice efective ale ionilor în poziţiile considerate, putînd fi determinată ca diferenţă a entalpiilor libere (nivelelor energetice) ale ionilor de acelaşi fel în poziţii diferite. Pentru determinarea nivelului energetic al unui anumit ion dintr-o poziţie dată, se poate folosi imaginea rezervorului de electroni scoşi din reţea la o distanţă infinită. În acest caz interacţiunea electronilor cu reţeaua poate fi reprezentată ca un proces ce descrie îndepărtarea ionului din cristal şi neutralizarea acestuia cu electroni de la sursa exterioară. O reacţie de interschimbare a locurilor a doi ioni, ca cea scrisă mai sus pentru Zn^{2+} şi Ge^{4+}, presupune patru astfel de procese.

Unul dintre ele este:

$$Zn_b^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(g) + V_b + \Delta G(Zn_b^{2+})$$

unde V_b reprezintă o vacanţă cationică în poziţia b.

Pentru reacţia scrisă, deoarece $\Delta\mu^0 = \Delta G^0$:

$$\Delta G(Zn_b^{2+}) = G^0(Zn, g) + G^0(V_b) - G^0(Zn_b^{2+}) - 2\mu^0(e^-)$$

unde:

$\Delta G(Zn_b^{2+})$ = variaţia de entalpie liberă la formarea unui ion de zinc bivalent în poziţie octaedrică; $G^0(Zn, g)$ = potenţialul chimic al atomului de zinc în stare

gazoasă; $G^0(V_b)$ = entalpia liberă molară în condiții standard a unei vacanțe în poziție octaedrică; $G^0(Zn_b^{2+})$ = entalpia liberă molară în condiții standard a ionului de zinc în poziție octaedrică; $\mu^0(e^-)$ = potențialul chimic al electronului la distanță infinită.

Folosind celelalte trei expresii analoage (pentru Zn_a^{2+}, Ge_a^{4+} și Ge_b^{4+}), variația entalpiei libere pentru reacția de interschimbare a ionilor va fi:

$$\Delta G = G(Zn_b^{2+}) + G(Ge_a^{4+}) - G(Zn_a^{2+}) - G(Ge_b^{4+})$$

sau

$$\Delta G = \Delta G(Zn_{a,b}^{2+}) - \Delta G(Ge_{b,a}^{4+}),$$

atunci cînd $\mu(e^-) = 0$, adică atunci cînd nivelele energetice ale ionilor se determină în raport cu nivelul energetic al electronilor situați la infinit.

Deși aceste expresii se verifică greu experimental și utilizarea lor în calcule este dificilă, ele conțin caracteristicile cantitative necesare calculului stabilității repartițiilor ionilor între golurile de tipuri diferite.

Pe baza calculelor efectuate, ce luau în considerare doar factorii coulombieni, s-a ajuns la cîteva concluzii importante, care parțial s-au verificat experimental:

— toți spinelii 2—4 sînt spineli inverși;

— spinelii MAl_2O_4 și MCr_2O_4 sînt spineli normali;

— ionii de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} au o preferință deosebită pentru golurile tetraedrice;

— în cazul spinelilor 2—3, atunci cînd este posibilă ordonarea lor la mică distanță în două moduri diferite, între parametrul de rețea al spinelului normal și invers există relația:

$$a_{invers} = a_{normal} - 0{,}07\ (Å)$$

Datele experimentale arată excepții (destul de rare) de la primele trei concluzii (M_2GeO_4 sînt spineli normali, $NiAl_2O_4$ are o structură intermediară iar Zn_2SnO_4 o structură inversă) dar nu o infirmă pe a patra.

Dezordonarea în rețeaua spinelică. Deși distribuția ordonată a cationilor la mică distanță, adică în rețea de spinel normal sau invers, aduce o stabilizare energetică importantă a sistemului, la temperaturi destul de inalte, unii dintre cationi pot să ocupe poziții necorespunzătoare, realizîndu-se un anumit grad de inversie ($0 < \lambda < 1$) sau de dezordine.

Dezordinea se va păstra și la temperaturi mai scăzute dacă procesul de răcire are loc destul de rapid.

Redistribuirea cationilor corespunde unei reacții de echilibru care în cazul feritei de magneziu (spinel invers) poate fi redată prin ecuația:

$$Mg_b^{2+} + Fe_a^{3+} \rightleftharpoons Mg_a^{2+} + Fe_b^{3+} \qquad (1)$$

Gradul de dezordonare $\lambda = x$ este exprimat astfel prin proporția de ioni de magneziu aflați în înconjurare tetraedrică (Mg_a^{2+}).

Ecuația de mai sus corespunde distribuției statistice a celor două specii cationice în subrețeaua cationilor hexacoordinați. Dacă se ia în considerare ordinea în această subrețea, pozițiile octaedrice se diferențiază în cele ocupate de obicei de ionii Fe^{3+} (b_1) și cele ocupate de ionii de Mg^{2+} (b_2), iar ecuația de dezordonare devine:

$$Mg_{b_2}^{2+} + Fe_a^{3+} \rightleftharpoons Mg_a^{2+} + Fe_{b_2}^{3+} \qquad (2)$$

Distribuția cationică se poate aprecia cantitativ utilizînd determinări magnetice, spectrofotometrice sau neutronografice. Astfel, prin spectrofotometrie (s-a utilizat diferența nivelelor energetice ale ionilor tranziționali în poziții octaedrice și tetraedrice) s-a stabilit că $NiAl_2O_4$ este un spinel invers, fapt dovedit anterior prin metode roentgenografice.

Dependența gradului de dezordonare de temperatură s-a constatat experimental pentru o serie de spineli binari $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, respectiv ternari $(Mg,Mn)Fe_2O_4$, $(Ni,Fe)Al_2O_4$. Pentru $MnFe_2O_4$, spre exemplu (spinel invers — $(Mn_b^{2+})Fe_a^{3+}Fe_b^{3+}O_4$), la 1200—1400°C, 80% mol Mn^{2+} se plasează în poziții tetraedrice. O asemenea dependență rezultă din relația lui Van't Hoff între constanta de echilibru a reacției de dezordonare și variația de entalpie liberă:

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{kT}$$

Deoarece entropiile aceluiași ion în pozițiile a și b sînt foarte apropiate (fără a fi însă egale), ecuația constantei de echilibru devine $K = C \exp(-\Delta H/RT)$, unde C este o constantă cu valoare apropiată de 1.

Constanta de echilibru K poate fi calculată cunoscînd gradul de dezordonare x, aplicînd reacțiilor de dezordonare legea acțiunii maselor:

$$K_1 = \frac{x(1+x)^2}{(1-x)^2} \qquad K_2 = \frac{!x^2}{(1-x)^2}$$

Entalpia sistemelor discutate este determinată în principal de energia electrostatică care la rîndul ei depinde de distribuția cationică. Rezultă deci că variația de entalpie ΔH a reacțiilor de dezordonare trebuie să fie dependentă de temperatură.

Reprezentînd grafic $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, unde K s-a calculat conform expresiilor sale de mai sus (K_1 și K_2) din valorile experimentale ale gradului de dezordonare x la diferite temperaturi, pentru $MgFe_2O_4$ și $CuFe_2O_4$, s-au obținut însă drepte, adică ΔH ar fi independentă de temperatură. O asemenea situație duce la concluzia că procesul de dezordonare este mult prea complex pentru ca să fie posibilă tratarea ei simplificată prin intermediul legii acțiunii maselor. Este vorba în primul rînd de necesitatea luării în considerare atît a interschimbării pozițiilor b_1 și b_2 precum și a ordonării eventuale în subrețeaua a.

Distribuția de sarcină în spineli. O ultimă problemă ce va fi discutată în legătură cu structura spinelică, este aceea a distribuției sarcinii atunci cînd în subrețeaua octaedrică există două tipuri de atomi, ambii avînd valență variabilă.

Pentru un spinel $B_aA_bB_bO_4$, în care atomii A și B pot forma atît cationi bivalenți cît și trivalenți, se pune problema care este perechea de ioni în subrețeaua octaedrică: $A^{2+} + B^{3+}$ sau $A^{3+} + B^{2+}$.

Distribuția de sarcină, și deci sistemul de cationi cu stabilitate mai mare, depinde de variația entalpiei libere pentru reacția:

$$A_b^{2+} + B_b^{3+} \rightleftharpoons A_b^{3+} + B_b^{2+} + \Delta G$$

iar aceasta (ΔG) este determinată de diferența nivelelor energetice ale ionilor ce participă la reacție. Dacă poziția nivelelor energetice ale ionilor și cea a nivelului Fermi sînt cele din figura I.11, atunci perechea de ioni din subrețeaua octaedrică va fi $A^{3+} + B^{2+}$, deoarece atomul A nu poate exista în această subrețea decît sub formă de cationi trivalenți. În general, atunci cînd o subrețea este alcătuită din atomi diferiți, unul singur dintre aceștia poate exista în două stări de oxidare.

Coexistența stărilor de oxidare ale aceluiași atom este posibilă numai atunci cînd nivelele energetice ale celor doi cationi sînt așezate sub nivelul Fermi, sau în cazul impurităților atunci cînd nivelul Fermi este amplasat la jumătatea zonei interzise. În cazul general discutat, în subrețeaua octaedrică ar putea coexista doar cationii B^{2+} și B^{3+}.

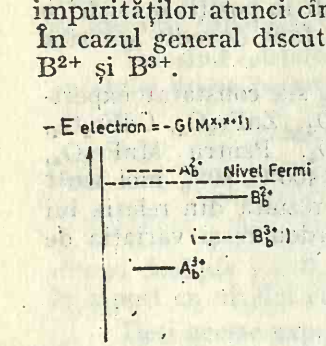


Fig. I.11. Așezarea relativă posibilă a nivelelor energetice electronice ale ionilor atomilor A și B din poziții octaedrice:
——— nivel ocupat;
(– – – –))nivel liber, ce poate fi ocupat;
– – – – nivel liber
[16].

Poziția relativă a nivelelor energetice ale cationilor și a nivelului Fermi și, prin urmare, perechea de ioni ce coexistă în subrețeaua octaedrică, se pot determina experimental din măsurători de conductibilitate în sisteme potrivit alese. Alegerea sistemului supus experimentului se bazează pe faptul că, în aceste sisteme, conductibilitatea electronică poate să apară numai atunci cînd în subrețea coexistă două stări de oxidare diferite ale aceluiași atom. În cele ce urmează se va ilustra aplicarea acestei metode în cazul compusului $CoFe_2O_4$, în sensul stabilirii perechii de ioni $Co^{2+}+Fe^{3+}$ sau $Co^{3+} + Fe^{2+}$ care coexistă în subrețeaua octaedrică. Și într-un caz și în celălalt spinelul $CoFe_2O_4$ trebuie să aibă o conductibilitate scăzută, deoarece în subrețeaua octaedrică nu există ioni ai aceluiași atom. Pentru a stabili distribuția de sarcină în acest caz, a fost urmărită conductibilitatea unor spineli cu compoziție apropiată de stoichiometria $CoFe_2O_4$, care pot fi considerați ca soluții solide de Fe_3O_4 ($Fe_a^{3+}Fe_b^{2+}Fe_b^{3+}O_4$) sau $FeCo_2O_4$ ($Fe_a^{3+}Co_b^{2+}Co_b^{3+}O_4$) în $CoFe_2O_4$.

Toți acești spineli trebuie să prezinte o conductibilitate mai mare decît spinelul stoichiometric, realizată prin intermediul ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} în cazul excesului de Fe_3O_4 sau a celor de Co^{2+} și Co^{3+} în cazul excesului de $FeCo_2O_4$, indiferent de distribuția de sarcină în $CoFe_2O_4$. Ceea ce trebuie să difere însă, în funcție de distribuția de sarcină și de natura excesului, este natura conductibilității. Dacă nivelul energetic al ionului de Co^{2+} ar fi așezat deasupra nivelului energetic al ionului de Fe^{2+} și peste nivelul Fermi, în subrețeaua octaedrică a $CoFe_2O_4$ ar putea coexista ionii Fe^{2+} și Fe^{3+}, iar distribuția de sarcină ar corespunde perechii $Fe^{2+} + Co^{3+}$. Un exces de $FeCo_2O_4$ față de compoziția stoichiometrică ar determina o creștere de conductibilitate prin intermediul electronilor (tip *n*), iar excesul de Fe_3O_4 o creștere de conductibilitate prin intermediul golurilor (tip *p*).

Experimental s-a constatat o situație absolut inversă (vezi fig. I.12): excesul de $FeCo_2O_4$ determină apariția de conductibilitate tip *p* iar cel de Fe_3O_4 a celei de tip *n*, ceea ce înseamnă că nivelul energetic al ionului Fe_b^{2+} este mai înalt decît cel al ionului Co_b^{2+}, și este situat deasupra nivelului Fermi. Prin urmare, distribuția de sarcină în spinelul $CoFe_2O_4$ corespunde formulei $Fe_a^{3+}Co_b^{2+}Fe_b^{3+}O_4$.

Trebuie să remarcăm că a fost determinată poziția relativă a nivelelor energetice pentru diferite metale tranziționale în Fe_2O_3 și că, din dependența de temperatură a conductibilității și forței termoelectrodinamice se poate determina și distanța exactă între nivele. De asemenea, pe lîngă metodele bazate pe urmărirea proprietăților magnetice, pentru urmărirea distribuției de sarcină a fost propusă și o metodă care folosește efectul Jahn-Teller și care a fost utilizată prima oară pentru sisteme conținînd Mn^{3+} și în poziții octaedrice.

Unele aspecte termodinamice și cinetice ale reacțiilor de formare a spinelilor. Determinarea entropiilor de formare a fazelor spinelice duce în general la valori mici de unde rezultă că reacțiile lor de formare sînt exoterme. Din tabelul I.14

se observă că și reacțiile de formare din oxizi au efecte termice negative cu valori absolute mai mici de 10 kcal/mol.

După cum este ilustrat în figura I.10, creșterea temperaturii favorizează evoluția sistemelor compatibile cu apariția unor spineli, spre apariția predominantă a acestor faze.

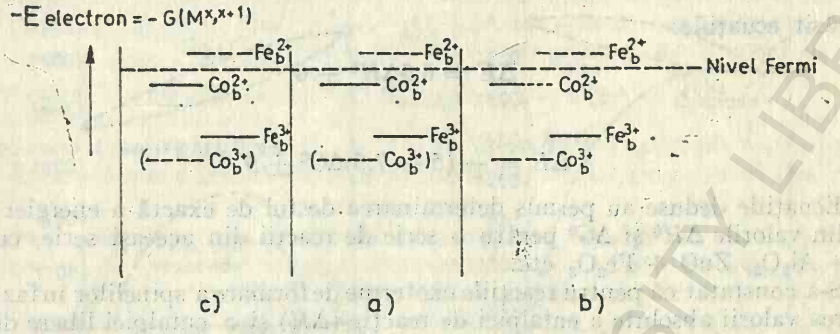


Fig. I.12. Poziția relativă și ocuparea nivelelor energetice ale ionilor din poziții octaedrice în spineli: *a.* $CoFe_2O_4$ — sînt ocupate doar nivelele Co^{2+} și Fe^{3+} (conductibilitatea este minimă); *b.* $Co_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ — excesul de cobalt determină ocuparea parțială a nivelului Co^{3+}, ceea ce este identic cu crearea de goluri în nivelul Co^{2+} (conductibilitate de tip *p*); *c.* $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ — excesul de fier determină apariția de electroni liberi în nivelul Fe^{2+} (conductibilitate de tip *n*) [16].

Tabelul I. 14

Entalpia și entalpia liberă pentru reacțiile de formare a spinelilor din oxizi

Reacția	ΔH^0_{288} (kcal/mol)	ΔG^0_{288} (kcal/mol)
$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3$	−5	−5,2
$MgO + Fe_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Fe_2O_3$	−3,6	−3,72
$MgO + Cr_2O_3 \rightarrow MgO \cdot Cr_2O_3$	−5	−5,75
$FeO + Al_2O_3 \rightarrow FeO \cdot Al_2O_3$	−2,3	−2
$FeO + Fe_2O_3 \rightarrow FeO \cdot Fe_2O_3$	−7,7	−6,9
$ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnO \cdot Fe_2O_3$	−7	−6,85

Studiile noastre efectuate asupra unor sisteme oxidice binare (Cr_2O_3—Fe_2O_3, Al_2O_3—Fe_2O_3), ternare (Cr_2O_3—Fe_2O_3—Al_2O_3, MgO—Al_2O_3—Cr_2O_3, ZnO—Al_2O_3—Cr_2O_3) și cuaternare (CrO—Al_2O_3—Cr_2O_3—TiO_2) arată că un tratament termic îndelungat la temperaturi ridicate determină apariția, ca faze de neoformație, exclusiv a spinelilor binari, respectivi ternari. Formarea fazei spinelice este caracteristică și altor sisteme, mai complexe, în care tocmai apariția acesteia determină tendința de evoluție a sistemului la temperaturi ridicate. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie sistemul CaO—Al_2O_3—MgO, în care formarea spinelului $MgO \cdot Al_2O_3$ a fost dovedită pe cale microscopică și roentgenografică, fapt confirmat și de tratarea termodinamică a reacției:

$$12CA + 5M \rightarrow 5MA + C_{12}A_7$$

Cunoașterea parametrilor termodinamici permite, după Evans, Polanyi și alții, aprecierea parametrilor cinetici pentru reacții de același tip.

Pe baza calculelor efectuate pentru reacția de formare a spinelilor pornind de la oxizi:

$$AO + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$$

s-au găsit ecuațiile:

$$\Delta E = 6{,}5\Delta H^0 \pm 6$$

sau

$$\Delta E = -(5 - 7{,}5)\Delta G^0 \pm 9$$

Ecuațiile deduse au permis determinarea destul de exactă a energiei de activare din valorile ΔH^0 și ΔG^0 pentru o serie de reacții din aceeași serie, cum sînt: $FeO + Al_2O_3$, $ZnO + Fe_2O_3$ etc.

S-a constatat că pentru reacțiile exoterme de formare a spinelilor în fază solidă, creșterea valorii absolute a entalpiei de reacție (ΔH) și a entalpiei libere de reacție (ΔG) sînt direct proporționale cu creșterea energiei de activare a reacției.

Valoarea entalpiei de reacție, pentru majoritatea reacțiilor de formare a spinelilor din oxizi, este cuprinsă între -2 și -8 kcal/mol (tabelul I.14) și de aceea își spune în mică măsură cuvîntul asupra cineticii procesului.

Prin urmare, formarea spinelilor prin reacția oxizilor în fază solidă este determinată, în primul rînd, cinetic (vezi vol. I, cap. VII, 4.4).

Interacțiuni cu conservarea fazei spinelice. Cu toată stabilitatea termodinamică caracteristică pentru fazele spinelice, în condiții adecvate de temperatură și presiune, acestea pot să prezinte cu anumiți parteneri cele mai diverse interacțiuni chimice și fizice. Din multitudinea de interacțiuni posibile în chimia spinelilor, un loc aparte îl ocupă cele în care se conservă structura spinelică.

Sistematizînd vastul material experimental oferit de literatură, aceste interacțiuni pot fi clasificate în următoarele categorii:

a) reacții chimice propriu-zise;

b) interacțiuni cu caracter fizico-chimic.

a) *Reacțiile chimice propriu-zise*, în urma cărora, dintr-o fază spinelică de o anumită compoziție, rezultă una sau mai multe faze spinelice de compoziții diferite față de cea inițială, sînt extrem de numeroase.

Un criteriu de sistematizare a acestei categorii de reacții îl oferă relațiile de izomorfism în alcătuirea seriilor spinelice precum și proprietățile particulare ale unor sisteme oxid-spinel. Așa cum s-a arătat la formarea fazelor spinelice, rețeaua acestora, în cazul particular al fazelor de tipul $A^{II}B_2^{III}O_4$, se poate constitui din seria cationilor bivalenți și trivalenți de rază mică.

O primă clasă de reacții ar fi aceea între doi spineli. Preexistența a doi spineli de compoziții diferite într-un sistem reactant (deci în condiții de temperatură, de exemplu, la care reacția este posibilă) conduce la formarea a uneia sau mai multor faze spinelice intermediare. Această interacțiune, reprezentînd substituția izomorfă propriu-zisă, se poate reda prin ecuațiile:

$$Sp_1 + Sp_2 \rightarrow Sp_3$$

ilustrată de diagrama sistemului $MgFe_2O_4$—$MgAl_2O_4$ (fig. I.13) pentru toate compozițiile la temperaturi mai mari (de aproximativ 1500°C) și:

$$Sp_1 + Sp_2 \rightarrow Sp_3 + Sp_4$$

pentru domeniul de compoziție 10—80% $MgAl_2O_4$ la temperaturi mai scăzute (între 1000—1400°C).

Un alt tip de reacție îl reprezintă adiția la o fază spinelică preconstituită a unuia din cei doi oxizi componenți, cu formarea unor spineli nestoechiometrici. Acest tip de interacțiune se poate observa, fie prin formarea tipică de soluții solide,

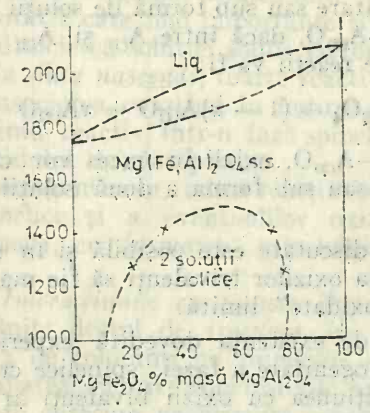


Fig. I.13. Diagrama de faze a sistemului $MgFe_2O_4$—$MgAl_2O_4$ (W. Kwestroo [121]).

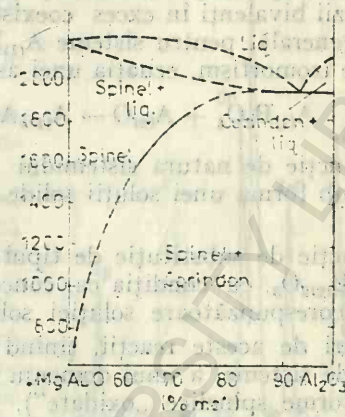


Fig. I.14. Diagrama de faze a sistemului $MgAl_2O_4$—Al_2O_3 (E. F. Osborn [157]).

ca în sistemul $MgAl_2O_4$—Al_2C_3 (fig. I.14), fie prin apariția unui domeniu larg de omogenitate pentru faza spinelică, ca în sistemul MgO—Ga_2O_3 (fig. I.15).

Menționăm că frecvența formelor spinelice „oxidate" este sensibil mai mare decît cea a formelor „reduse", deși diagramele de echilibru indică neîndoielnic și formarea acestora (de exemplu sistemul MgO—$MgCr_2O_4$ redat în figura I.16).

Fazele spinelice formate în sistemele AO—B_2O_3, prin proprietățile lor, sînt considerate deosebit de stabile, cel puțin pentru domeniile de temperatură situate mult sub temperatura lor de topire.

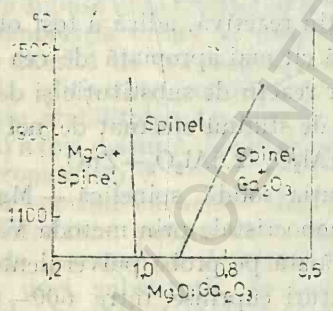


Fig. I.15. Diagrama de faze a sistemului MgO—Ga_2O_3 (H. Schmalzried [190]).

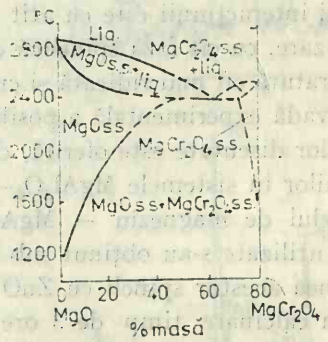


Fig. I.16. Diagrama de faze a sistemului MgO—$MgCr_2O_4$ (A. M. Alper și colab. [7]).

În principiu, în condiții termodinamice favorabile, există însă posibilitatea ca între o fază spinelică (cu cationi bi- și trivalenți) și un oxid bivalent AO să aibă loc o reacție de forma:

$$A_{(1)}B_2O_4 + A_{(2)}O \rightarrow A_{(2)}B_2O_4 + A_{(1)}O$$

Chiar dacă partenerul de reacție al fazei spinelice este un oxid cu cation compatibil cu o relație de izomorfism cu cel conținut în spinel, probabilitatea unei reacții de substituție totală este extrem de redusă.

Analiza termodinamică a unor reacții de acest tip ($Fe_3O_4 + MgO$; $FeAl_2O_4 + MgO$; $FeCr_2O_4 + MgO$) arată că produsul de reacție este un spinel ternar, alături de care oxizii bivalenți în exces coexistă ca atare sau sub formă de soluții solide. În formă generală, pentru sisteme $A_{(1)}B_2O_4$—$A_{(2)}O$, dacă între $A_{(1)}$ și $A_{(2)}$ există o relație de izomorfism, ecuația unei astfel de reacții va fi:

$$A_{(1)}B_2O_4 + A_{(2)}O \rightarrow A_{(1)x}A_{(2)1-x}B_2O_4 + (1 - x)A_{(1)}O + xA_{(2)}O$$

În funcție de natura sistemului $A_{(1)}O$—$A_{(2)}O$, oxizii în exces vor coexista ca atare, sub forma unei soluții solide unice sau sub forma a două soluții solide limită.

O reacție de substituție de tipul celor discutate este posibilă și în sisteme $AB_{(1)2}O_4$—$B_{(2)2}O_3$, cu condiția ca, concentrația oxizilor trivalenți să fie mai mare decît cea corespunzătoare soluției solide „oxidate" limită.

Alături de aceste reacții, ținînd cont de existența dovedită experimental pentru unele sisteme, a unui domeniu de omogenitate a fazei spinelice cu exces de B_2O_3 (forme spinelice „oxidate"), interacțiunea cu oxizii bivalenți ar putea decurge ca un proces de adiție descris de ecuația:

$$A_{(1)}B_2O_4 \cdot xB_2O_3 + yA_{(2)}O \rightarrow A_{(1)}O \cdot yA_{,2)}O \cdot (1 + x)B_2O_3 \qquad (y \leqslant x)$$

Desfășurarea unor asemenea reacții în fază solidă este evident condiționată atît de factori termodinamici cît și de factori cinetici, ultimii avînd o influență predominantă.

În măsura în care o interacțiune de tipul celor discutate mai sus este termodinamic posibilă, ea se va manifesta cu atît mai ușor — la o temperatură dată — cu cît reactivitatea fazei spinelice este mai pronunțată, adică cu cît aceasta a fost obținută în condiții mai blînde de tratament termic și cu o cristalinitate mai scăzută. Prin urmare, o dovadă experimentală (obținută la o temperatură dată) a posibilității interacțiunii este cu atît mai convingătoare și are o valoare mai mare de generalizare, cu cît faza spinelică este mai puțin reactivă, adică a fost obținută la o temperatură cît mai ridicată și cu o structură cît mai apropiată de cea ideală.

O dovadă experimentală a posibilității unor reacții de substituție și de adiție de tipul celor discutate este oferită, de exemplu, de studiul efectuat de noi asupra interacțiunilor în sistemele $MgAl_2O_4$—ZnO și $MgAl_2O_4 \cdot 2{,}5Al_2O_3$—$ZnO$.

Spinelul de magneziu — $MgAl_2O_4$, și soluția solidă spinelică — $MgAl_2O_4 \cdot 2{,}5Al_2O_3$] utilizate s-au obținut sub formă de monocristale prin metoda Verneuil. Interacțiunea acestor spineli cu ZnO a fost urmărită pe probe pulverulente (pastilate) prin calcinare timp de 3 ore la temperaturi cuprinse între 600—1450°C.

Difractogramele prezentate în figurile I.17 și I.18 aduc dovada certă a unor reacții de asimilare a ZnO de către faza spinelică în proporție cu atît mai mare cu cît temperatura de tratament termic este mai mare.

Apariția liniilor de difracție caracteristice MgO în difractogramele maselor din sistemul $MgAl_2O_4$—ZnO arată că în acest caz interacțiunea are caracterul unei substituții. În sistemul $MgAl_2O_4 \cdot 2{,}5Al_2O_3$—ZnO ea corespunde unei reacții de adiție, întrucît la temperaturi ridicate există doar o fază spinelică unică.

Dedublarea liniilor caracteristice fazei spinelice în difractogramele maselor calcinate la temperaturi mai joase pune în evidență un mecanism mai complex al interacțiunii prin care intermediar apar două faze spinelice.

Prelucrarea datelor experimentale arată că în cazul sistemului cercetat reacția de adiție apare ca un efect global al unei suite de reacții parțiale dintre care mai importante sînt:

— disocierea soluției solide, cu formare de α-Al_2O_3 *in statu nascendi*, foarte reactiv;

— asocierea, constînd în legarea oxidului de aluminiu reactiv într-o fază spinelică, datorită oxidului de zinc prezent;

— omogenizarea, adică reacția celor două faze spinelice și a eventualilor oxizi, încă nereacționați, cu formarea spinelului ternar omogen.

b) *Interacțiunile cu caracter fizico-chimic*, deși întîlnite destul de frecvent în practică (absorbția de coloranți pe minerale argiloase cu schimbarea culorii; concreșterile epitaxiale etc.) apare oarecum neobișnuită pentru gîndirea chimică actuală.

Recentele progrese în chimia și tehnologia compozitelor sugerează un caracter de generalitate pentru acest fel de interacțiuni în sistemele alcătuite din faze solide.

Pentru sisteme pseudobinare conținînd spineli și granați, o asemenea interacțiune a fost pusă în evidență de Petrov în cazul concret al sistemelor: $3M^{*}O \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2 - M_2^{**}O \cdot M_2^{***}O_3$ (în care $M^{*} = Ca, Ba$; $M^{**} = Co, Ni, Zn$, iar $M^{***} = Al, Cr$). Interacțiunea s-a manifestat prin aceea că amestecurile celor două faze supuse unui tratament termic în urma căruia compoziția fazală se conservă prezintă o culoare diferită de cea inițială. Această abatere de la aditivitate (manifestată și în ceea ce privește stabilitatea termică a pigmenților elaborați) a fost definită de autori prin noțiunea de „heteromorfism".

Este posibil că acest „heteromorfism", realizat între faze, pentru care caracteristicile structurale (parametrul de rețea) exclud posibilitatea unei substituții, se datorează unui fenomen de absorbție, favorizat de simetria identică a celor două faze cristaline, care permite o orientare reciprocă preferențială în cursul tratamentului termic.

Studiile efectuate de noi asupra sistemului $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2 - ZnO \cdot (Al, Cr)_2O_3$ au confirmat existența unor asemenea abateri de la aditivitate pentru unele proprietăți optice, electrice și magnetice.

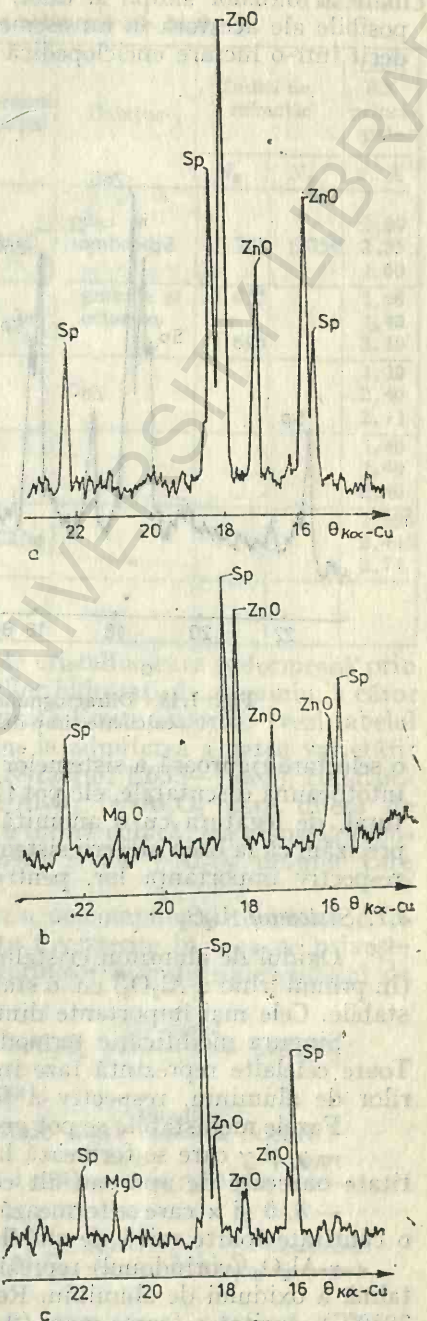


Fig. I. 17. Difractograma amestecurilor de $MgAl_2O_4$ și ZnO calcinate timp de 3 ore la 800°C (*a*), 1200°C (*b*) și 1450°C (*c*) [133].

CAPITOLUL 4. Echilibre de fază în sisteme oxidice

Varietatea interacțiunilor posibile în sisteme oxidice precum și numărul mare al oxizilor simpli și dubli amplifică numărul sistemelor binare și polinare posibile ale acestora la un asemenea volum încît cuprinderea lor nu este posibilă decît într-o lucrare enciclopedică specializată. Din aceste motive este inevitabilă

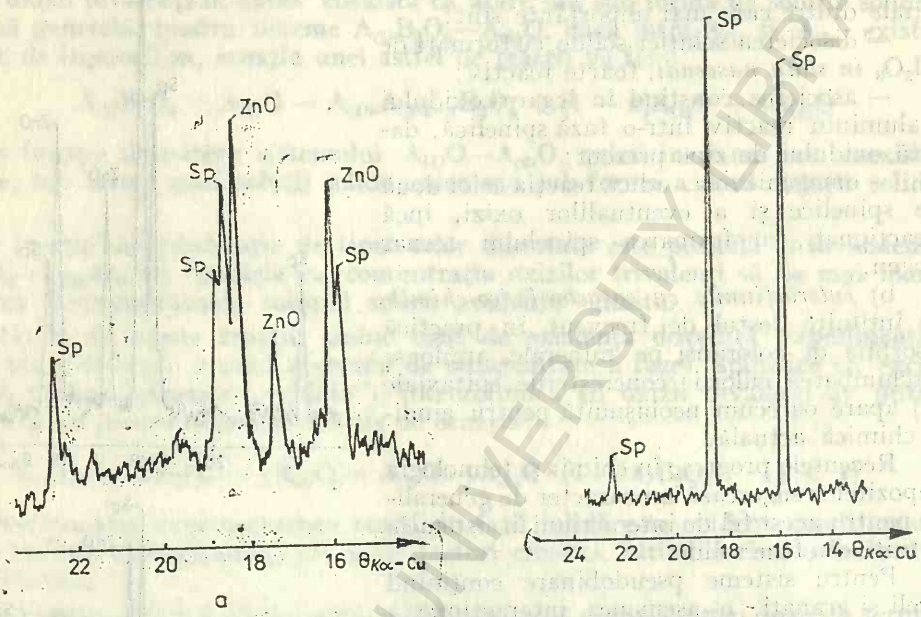


Fig. I.18. Difractograma amestecurilor de $MgO \cdot 3{,}5\ Al_2O_3$ și ZnO calcinate timp de 3 ore la 1200°C (*a*) și 1450°C (*b*) [133].

o selectare riguroasă a sistemelor care se tratează. Criteriile de selecție sînt desigur întotdeauna discutabile, ele pot fi reprezentate de caracterul chimic, de tipul structural, de legătura cu o anumită ramură tehnologică. În acest context dorim să precizăm că la baza alegerii sistemelor ce vor fi tratate în continuare a stat legătura, respectiv importanța lor, pentru tehnologia silicaților și a compușilor oxidici.

4.1. Sistemul Al_2O_3

Oxidul de aluminiu cristalin prezintă mai multe modificații polimorfe, unele (în primul rînd α-Al_2O_3) cu o stabilitate remarcabilă, iar altele, dimpotrivă, metastabile. Cele mai importante dintre acestea sînt prezentate în tabelul 1.15.

Singura modificație termodinamic stabilă al Al_2O_3 este forma α (corindon). Toate celelalte reprezintă faze intermediare ale transformării la încălzire a sărurilor de aluminiu, respectiv a formelor lui hidratate.

Fazele metastabile se pot grupa în două categorii:

— χ și γ care se formează la temperaturi joase (250—500°C) și conțin o cantitate oarecare de apă sau alt compus cu rol de stabilizator;

— δ, θ și $\varkappa$ care se formează la 800—1000°C și nu conțin respectiv înglobează o cantitate foarte mică de stabilizator.

α-Al_2O_3 (corindonul) reprezintă de departe cea mai importantă formă cristalină a oxidului de aluminiu. Refractaritatea lui ridicată (temperatură de topire: 2050°C), duritatea foarte mare (9 după scara Mohs), conductivitatea termică bună, rezistența mare la atac chimic etc. determină larga lui utilizare în cele mai diverse ramuri tehnice. Varietățile lui colorate în urma impurificării cu ioni tranziționali

se cunosc sub formă de rubine (Cr) și safire (Fe, Ti etc.). În condiții hidrotermale, α-Al_2O_3 se transformă într-o nouă modificație, notată în literatură prin α-Al_2O_3—KI, stabilă între 400—500°C și 100—200 atm.

Tabelul I.15

Unele caracteristici ale modificațiilor polimorfe ale Al_2O_3

Compusul	Temperaturi caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Grupul spațial	Habitus	Indici de refracție		Linii RX principale
						N_g	N_p	d, Å
α-Al_2O_3	2050 (topire)	3,95—4,02	romboedric	$R\bar{3}C$	plăci și romboedre	1,767	1,759	2,09 2,55 1,60
γ-Al_2O_3	peste 1000 → α-Al_2O_3	3,29—3,62	cubic	$F\ 3m$	granule și octaedre	1,635 + 1,695		1,98 1,40 2,39
χ-Al_2O_3	peste 970 → χ-Al_2O_3	3,76	hexagonal					1,39 2,40 2,11
δ-Al_2O_3	peste 1000 → θ-Al_2O_3	3,7	tetragonal					1,40 1,99 2,46
θ-Al_2O_3	peste 1100 → α-Al_2O_3	3,7	monoclinic	$C2/m$				1,386 2,445 2,71
$\varkappa$-Al_2O_3	1050—1200 → α-Al_2O_3	3,7	cubic					

Prin γ-Al_2O_3 se înțeleg de obicei substanțele cristaline care se formează prin descompunerea termică a sărurilor, respectiv oxizilor hidratați de aluminiu, a căror densitate și indici de refracție se găsesc în anumite limite valorice (vezi tabelul I.15). Cercetarea mai detaliată a acestei faze a dus la admiterea a patru varietăți: γ-Al_2O_3 dens (densitatea: 3,42—3,62; indice de refracție: 1,635—1,665), cu structură spinelică, care la 1600°C se transformă în α-Al_2O_3; γ'-Al_2O_3 care diferă de primul prin latura mai mică a celulei elementare; o formă cubică, fin dispersă (densitatea: 3,29—3,42, indice de refracție: 1,69—1,695) și un γ-Al_2O_3 necubic care reprezintă o formă de tranziție către θ-Al_2O_3.

Diferitele forme metastabile apar ca urmare a descompunerii termice a diferiților compuși de aluminiu. Deși există anumite divergențe în ceea ce privește unele etape intermediare, pentru deshidratarea formelor hidratate ale oxidului de aluminiu se pot admite următoarele etape:

$$AlOOH\ (boemit) \xrightarrow{500°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{900-940°C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050-1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3;$$

$$AlOOH\ (diaspor) \xrightarrow{500-550°C} \alpha\text{-}Al_2O_3\ fin\ dispersat;$$

$$\alpha\text{-}Al(OH)_3\ (hidrargilit) \text{ sub formă de cristale mari} \xrightarrow{150-350°C} boemit;$$

$$\alpha\text{-}Al(OH)_3 \text{ sub formă de cristale mici } (< 1\ \mu m) \xrightarrow{270°C} \chi\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{970°C} \varkappa\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{970-1180°C} \alpha\text{-}Al_2O_3;$$

$$\gamma\text{-}Al(OH)_3\ (bayerit) \xrightarrow{100°C} boemit \xrightarrow{500°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800°C} \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{900-1000°C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050°-1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

Printre oxizii de aluminu se consideră foarte frecvent și β—Al_2O_3, care de fapt reprezintă un grup de oxizi dubli cu formula limită $Me_2O \cdot 11Al_2O_3$ (Me: Na, K),

respectiv $MeO \cdot 6Al_2O_3$ (Me: Mg, Ca, Sr, Ba) care se formează prin răcirea lentă a topiturilor de Al_2O_3 ce conțin oxizi alcalini sau alcalino-teroși.

4.2. Sistemul SiO_2

Importanța deosebită a SiO_2 pentru industria silicaților tehnici determină și în prezent o atenție continuă pentru studiul structurii, proprietăților și echilibrelor de fază ale numeroaselor sale modificații.

În natură, SiO_2 apare sub forma a trei modificații cristaline: cuarț, tridimit și cristobalit, alături de varietăți amorfe cum ar fi sticla de cuarț, silicea amorfă (lechatelierit).

Cele trei forme polimorfe ale SiO_2 prezintă la rîndul lor două, respectiv trei modificații de ordinul II (α, β-cuarț; α, β, γ-tridimit și α, β-cristobalit). Echilibrele de fază între aceste modificații la presiune normală sînt redate de diagrama lui C. N. Fenner (fig. I.19).

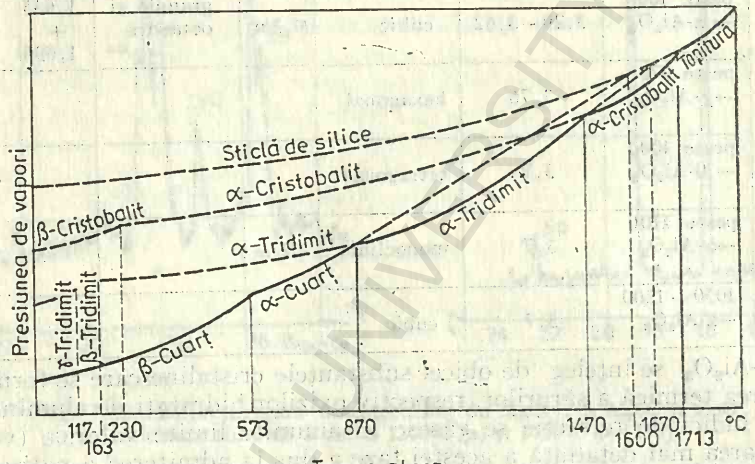


Fig. I.19. Echilibrele termice ale sistemului SiO_2 (Diagrama lui C. N. Fenner [61]).

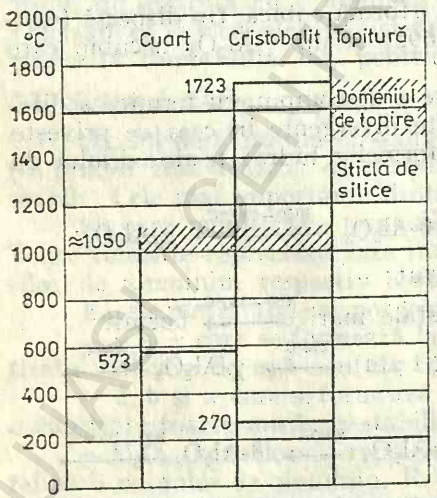


Fig. I.20. Domeniile de stabilitate ale modificațiilor polimorfe pentru SiO_2 pur (O. W. Flörke [64]).

Dintre cele trei forme cristaline existente la presiune atmosferică cele mai controversate sînt datele referitoare la tridimit. După O. Flörke, acesta trebuie eliminat din diagrama Fenner întrucît formarea lui nu are loc decît în prezența unor mineralizatori. Diagrama de fază după Flörke pentru SiO_2 pur este prezentată în figura I.20.

Alți autori (R. B. Sosman), dimpotrivă, reafirmă că tridimitul reprezintă o modificație propriu-zisă a SiO_2 cristalin, arătînd că aceasta poate exista sub două forme cristaline: tridimitul S (stabil) și tridimitul M (metastabil). Ambele forme prezintă modificații de ordinul II (S_1—S_6 pentru tridimitul S, respectiv M_1—M_3 pentru tridimitul M). Temperaturile de transformare

ale acestor tridimite una în alta sînt următoarele:

$$S_1 \xrightarrow{64^\circ C} S_2 \xrightarrow{117^\circ C} S_3 \xrightarrow{163^\circ C} S_4 \xrightarrow{210^\circ C} S_5 \xrightarrow{475^\circ C} S_6 \longrightarrow \text{cristobalit}$$

$$M_1 \xrightarrow{117^\circ C} M_2 \xrightarrow{163^\circ C} M_3$$

Deşi transformările polimorfe ale SiO_2 se petrec în sfera a II-a de coordinaţie (vezi vol. I, cap. VII.3.2) mecanismele sînt diferite pentru transformările de ordinul I (α-cuarţ, $\rightleftharpoons$ α-tridimit $\rightleftharpoons$ α-cristobalit), respectiv pentru cele

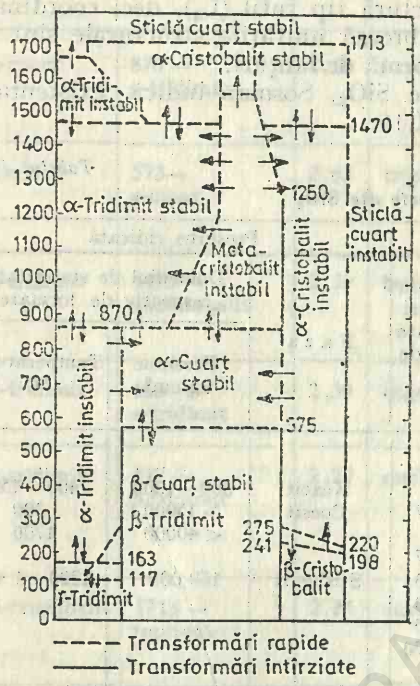


Fig. I.21. Transformările de faze prin tratament termic în sistemul SiO_2 (J. S. Mc. Dowell [50]).

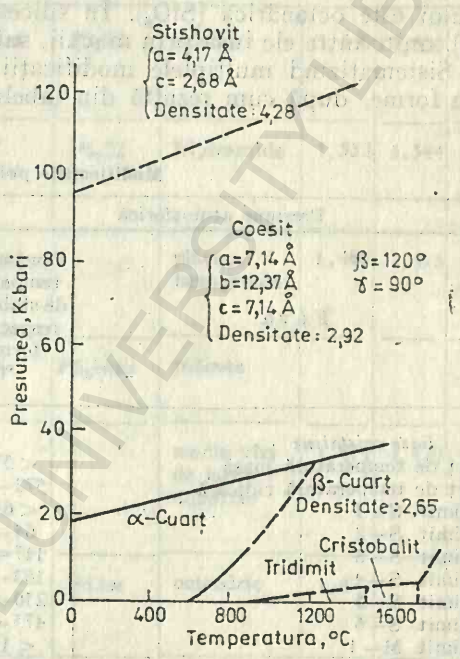


Fig. I.22. Domeniile de stabilitate ale modificaţiilor polimorfe din sistemul SiO_2 în diagrama presiune—temperatură (C. Rooymans după [209] p. 246).

de ordinul II ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$). Dacă cele din urmă reprezintă o transformare distorsională care decurge rapid, cele de ordinul I necesită desfacerea legăturilor şi reorganizarea structurii după noul tip. Forma intermediară între α-cuarţ şi α-cristobalit (respectiv tridimit) caracterizată printr-o reţea distrusă (izotropizată) se numeşte metacristobalit.

Diagrama care reflectă relaţiile fazelor între modificaţiile polimorfe ale SiO_2 evidenţiind şi apariţia fazei amorfe (metastabile) de metacristobalit este dată în figura I.21.

Începînd din 1953 s-au descoperit şi alte forme polimorfe ale SiO_2 dintre care unele se pot găsi în natură (coesit şi stishovit, de exemplu în craterul meteoritic din Arizona). Aceste modificaţii se formează la temperaturi şi presiuni ridicate după cum rezultă din figura I.22.

Alte două modificaţii ale SiO_2—keatitul şi silicea fibroasă (silicea „W")—se formează în condiţii particulare. Keatitul se obţine din SiO_2 amorf pe cale hidrotermală, între 380 şi 385°C şi o presiune de 351—1265 kg/cm^2. Silicea fibroasă se obţine prin condensarea vaporilor de SiO_2 respectiv prin oxidarea la 1200—1400 °C a SiO.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Cele patru modificații ale SiO_2 prezintă particularități structurale importante în raport cu cele obișnuite. Astfel, structura coesitului are la bază o rețea tridimensională de tetraedre, dar care este alcătuită din inele de patru tetraedri (ca la feldspat) și nu șase (ca la cuarț). Tot o rețea infinită de tetraedri caracterizează și structura keatitului, tipul structural fiind foarte apropiat de cel al α—spondumenului. Structurile celorlalte două modificații (stishovit și silice fibroasă) sînt surprinzătoare pentru SiO_2 cristalin, în sensul că reprezintă excepții de la regulile geometrice și electrostatice caracteristice rețelelor silicatice (vezi vol. I, cap. II.7.3.3). Astfel, stishovitul prezintă o structură tip rutil (C_4), deci coordinația siliciului este octaedrică [SiO_6]. În silicea fibroasă unitățile structurale sînt tot [SiO_4], unite între ele însă prin muchii, sub formă de lanțuri.

Sistematizînd multiplele modificații ale SiO_2, Sosman indică existența a 22 de forme, după cum rezultă din tabelul I.16.

Tabelul I.16

Modificațiile polimorfe ale SiO_2

Presiune atmosferică		Presiune ridicată		
			Domeniul de stabilitate respectiv de formare	
Faza	Domeniul de temperaturi de stabilitate respectiv de formare °C	Faza	Presiune kg/cm²	Temperatură °C
Faze cristaline				
Cuarț de temperatură joasă	< 573	Keatit	800—1300	400—450
Cuarț de temperatură ridicată	573—867	Coesit	> 15000	300
Tridimit S—1	< 64		< 40000	1700
Tridimit S—2	64—117			
Tridimit S—3	117—163	Stishovit	160 000	1200—1 400
Tridimit S—4	163—210			
Tridimit S—5	210—475			
Tridimit S—6	475—1470			
Tridimit M—1	< 117			
Tridimit M—2	117—163			
Tridimit M—3	> 163			
Cristobalit de temperatură joasă	< 272			
Cristobalit de temperatură ridicată				
Silica „W"	272—1723			
Faze amorfe:				
SiO_2 — lichid	> 1723	SiO_2—vitros dens		
SiO_2 — vitros	< 1723	SiO_2—vitros suprapiezo		
SiO_2 — M (sau O)				

SiO_2—M (sau O) se obține prin iradierea oricărei faze cristaline a SiO_2 cu neutroni rapizi.

Tabelul I.17 sintetizează unele date caracteristice ale principalelor modificații ale SiO_2.

4.3. Sistemul GeO_2

Dioxidul de germaniu prezintă o asemănare pronunțată cu SiO_2 mai ales prin diversitatea fazelor pe care le generează, ca urmare a faptului că și în acestea unitatea structurală predominantă este o grupare tetraedrică — [GeO_4] — ceea

Tabelul I.17

Unele proprietăți ale principalelor modificații polimorfe ale SiO_2

Compusul	Temperaturi caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Grupul spațial	Habitus	Indici de refracție		Linii RX principale
						N_g	N_p	d, Å
α-cuarț	870 → α-tridimit	2,60	hexagonal	$P3_121$	prisme	1,540	1,530	4,25 3,35 2,45
β-cuarț	573→ α-cuarț	2,65	trigonal	$P6_222$	bipiramide	1,553	1,544	4,34 3,40 1,84
α-tridimit	1470 → α-cristobalit	2,30	hexagonal		plăcuțe hexagonale	1,480	1,478	4,10 4,31 3,81
β-tridimit	163 → α-tridimit	2,30	trigonal	$P6_3/mmc$	plăcute			
γ-tridimit	117 → β-tridimit	2,27	rombic		macle vîrf de lance dendrite	1,474	1,470	4,8 4,39 4,12 3,73
α-cristobalit	1713 → topitură	2,21	cubic	$Fd3m$	octaedric	1,47		4,04 2,85 2,49
β-cristobalit	230(180—270) → α-cristobalit	2,33	tetragonal	$P4_12_12$	dentrite	1,487	1,484	4,15 2,53 1,64
coesit		3,01	monoclinic	$B2/b$	plăcuțe hexagonale	1,599	1,594	6,20 3,43 3,09 1,71
keatit		2,50	tetragonal	$P4_12_1$	plăcuțe pătratice	1,522	1,512	7,46 4,50 3,72 3,42
stishovit		4,35	tetragonal	$P4_2/mnm$	ace, granule	1,826	1,799	
silică „W" (fibroasă)	1420 →topitură	1,96—1,98	rombic	$Ibam$	fibros			
sticlă de cuarț		2,20	amorf			1,458		

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ce îi conferă un caracter mezodesmic (vol. I, cap. II.7.3.3). Această asemănare se reflectă atît în varietatea modificațiilor sale cît și în chimia germanaților.

Literatura de specialitate semnalează 5 modificații cristaline ale GeO_2 alături de o formă sticloasă (tabelul I.18).

Tabelul I.18

Unele proprietăți ale modificațiilor polimorfe ale GeO_2

Compusul	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Grupul spațial	Indicii de refracție		Linii RX principale
				N_g	N_p	d, Å
GeO_2 de tip β-cuarț	4,280	hexagonal	$P3_121$	1,735	1,695	4,32 3,429 2,366
GeO_2 de tip α-cuarț						
GeO_2 de tip cristobalit		tetragonal				4,077 2,883 2,495
GeO_2 de tip rutil	6,277	tetragonal	$P4_2/ncm$	2,05 — 2,1	1,99	3,108 2,399 1,620
GeO_2 de tip calcedonic	3,9	hexagonal		1,653	1,633	
GeO_2 vitros	3,667			1,619		

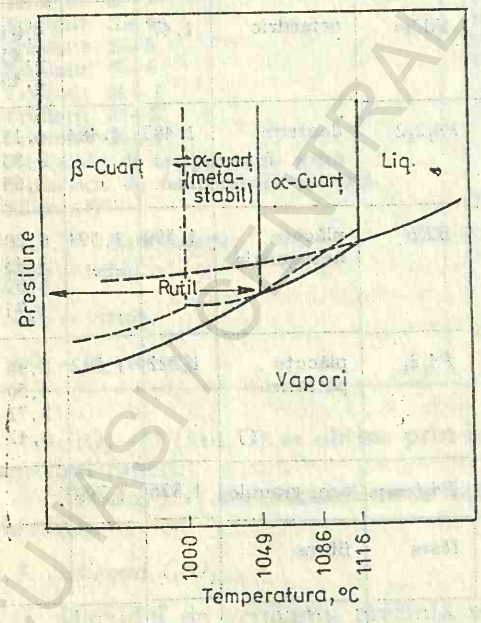


Fig. I.23. Diagrama presiune— temperatură pentru sistemul GeO_2 (I. F. Sarver, F. A. Hummel [181]).

Cercetarea amănunțită a diagramei $P—T$ pentru sistemul GeO_2 (fig. I.23) a arătat că în condiții obișnuite se formează doar modificațiile de tip cuarț și rutil.

Este de remarcat faptul că, spre deosebire de SiO_2 în care modificația stishovit cu cifra de coordinație 6 a Si este stabilă doar la temperatură și presiune ridicate, în cazul GeO_2 modificația corespunzătoare de tip rutil reprezintă forma stabilă la temperaturi joase.

Modificația de tip calcedonic reprezintă varietatea fibroasă a GeO_2 cristalin și se poate obține în condiții hidrotermale.

O altă particularitate remarcabilă a GeO_2 în raport cu SiO_2 este aceea că forma de tip cuarț este solubilă în apă, probabil ca urmare a hidratării ionilor de oxigen superficiali ce duc la formarea acidului ortogermanic. Spre deosebire de formarea unor soluții coloidale, în cazul acidului ortosilicic, acidul ortogermanic dă soluții moleculare ca urmare a absenței unei tendințe de polimerizare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre numeroasele combinații ale plumbului cu oxigenul semnalate de-a lungul anilor cele mai importante sînt: PbO, Pb_3O_4, Pb_2O_3 și PbO_2 ale căror caracteristici structurale au fost redate în tabelul I.5.

După cum se vede din tabel, PbO prezintă două modificații cristaline — una tetragonală de culoare roșie și una rombică de culoare galbenă. Modificația stabilă la temperaturi joase este PbO roșu (tetragonal) care în funcție de presiune se transformă între 475 și 583°C în PbO galben (rombic). La presiune normală temperatura de transformare este 491°C.

Forma rombică de temperatură ridicată poate fi preparată și la temperatura camerei sub forma unei faze metastabile care se transformă încet în cea tetragonală. Este de semnalat că denumirile curente de litargă și masicot atribuite varietății roșii, respectiv galbene (analog denumirilor mineralelor oxidului de plumb) nu sînt unanim acceptate în chimia anorganică descriptivă.

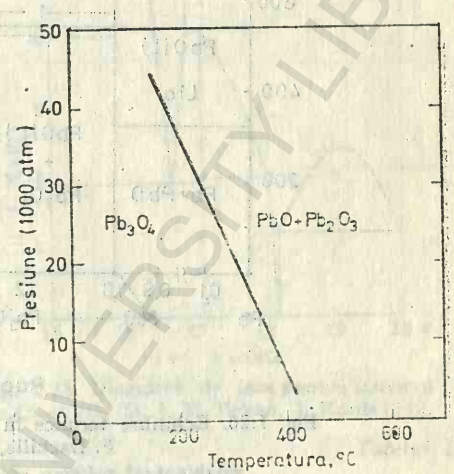


Fig. I.24. Diagrama presiune—temperatură pentru echilibrul Pb_3O_4 și $PbO + Pb_2O_3$ (W. B. White, F. Dachille, R. Roy [249]).

Oxidul de plumb PbO este unul din puținele excepții la care, prin transformarea formei stabile la temperaturi joase în cea de temperatură ridicată, densitatea înregistrează o creștere (9,14 la 9,56 g/cm³).

Pb_3O_4 — miniul — reprezintă de fapt un oxid dublu $2PbO \cdot PbO_2$ care la creșterea temperaturii și presiunii se transformă în $PbO + Pb_2O_3$ (fig. I.24).

Pb_2O_3, de asemenea un oxid dublu $PbO \cdot PbO_2$, prezintă un interval de omogenitate între $PbO_{1,45}$ și $PbO_{1,55}$. În condiții hidrotermale (550°C — 1000 atm H_2O) acest domeniu devine bifazic adică „Pb_2O_3" suferă o reacție de disproporționare, trecînd după unele date în $Pb_{12}O_{17}$ și $Pb_{12}O_{19}$.

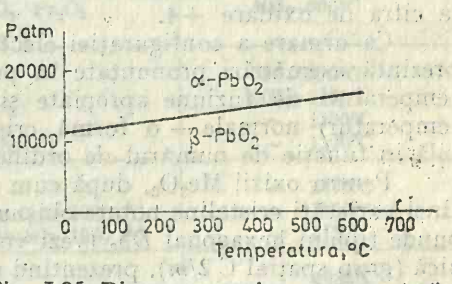


Fig. I.25. Diagrama presiune—temperatură pentru echilibrul α—β PbO_2 (W. B. White, F. Dachille, R. Roy [249]).

Oxidul de valență maximă: PbO_2 (forma β, stabilă în condiții obișnuite, tabelul I.5) are o compoziție constantă, adică, spre deosebire de Pb_2O_3 și analog cu Pb_3O_4 și PbO, nu prezintă un domeniu de omogenitate (pentru PbO este semnalat un astfel de domeniu dar extrem de restrîns).

Forma α-PbO_2 rezultă din β doar la presiuni foarte ridicate (fig. I.25) sub forma unei faze cu un interval de omogenitate cuprins între $PbO_{1,94}$ și $PbO_{2,02}$.

Diagrama de faze a sistemului Pb—PbO_2 este prezentată în figura I.26, în care dreptele punctate (paralele cu abscisa) reprezintă izobare.

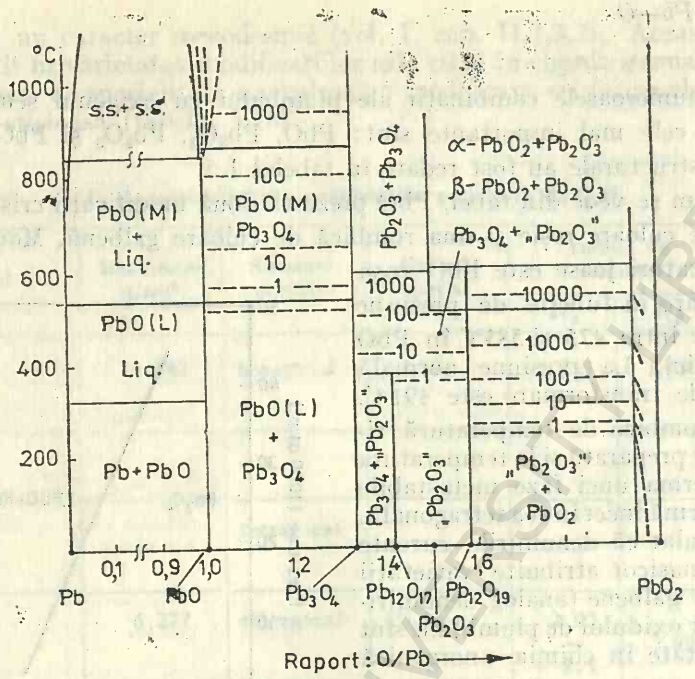


Fig. I.26. Echilibre termice în sistemul Pb—PbO_2 (W. B. White, F. Dachille, R. Roy [249]).

4.5. Sistemul Ln—O

Lantanidele formează oxizi stabili la cifra de oxidare +3 și în unele cazuri la cifra de oxidare +4.

Ca urmare a configurației electronice specifice a ionilor Ln^{3+}, oxizii Me_2O_3 prezintă asemănări pronunțate în privința caracterului chimic (oxizi bazici), temperaturi de fuziune apropiate și concomitent foarte ridicate, precum și la temperaturi normale — o formă cristalină cubică comună (metastabilă sau stabilă în funcție de numărul de ordine).

Pentru oxizii Me_2O_3, după cum rezultă din diagrama I.27, s-au identificat cinci varietăți cristaline notate obișnuit cu A, B, C, H și X. Modificația A corespunde tipului hexagonal $D5_2$ (vezi vol. I, fig. II.96). Modificația B este monoclinică (grup spațial C 2/*m*), prezentînd un tip structural specific, cu cifra de coordinație a cationului față de oxigen egală cu 7. Modificația *C* este cubică, centrată intern, de tipul Mn_2O_3 (grupa spațial *Ia*3 — vezi vol. I, fig. II.97).

Formele de temperaturi înalte H și X cristalizează în sistemul hexagonal respectiv cubic.

După cum rezultă din figura I.27, stabilitatea formelor A, B, C depinde nemijlocit de numărul de ordine, respectiv de mărimea cationului lantanidic. Ionii cu raze mari (cu numere de ordine mici) cristalizează în primul rînd în tipul A, pe cînd cele grele (raze mici) în tipul C. Forma B se întîlnește numai la lantanidele avînd numere de ordine și raze ionice medii.

Se constată că la temperaturi ridicate stabilitatea formelor X și H scade cu creșterea numărului de ordine al elementului, prima fiind caracteristică doar pentru lantanidele cu raze mari.

Desigur, o diagramă de complexitatea celei din figura I.27 nu poate reda particularitățile tuturor transformărilor de faze ilustrate. O sinteză asupra datelor din literatură în legătură cu aceste transformări pentru diferitele sisteme concrete este dată în tabelul I.19.

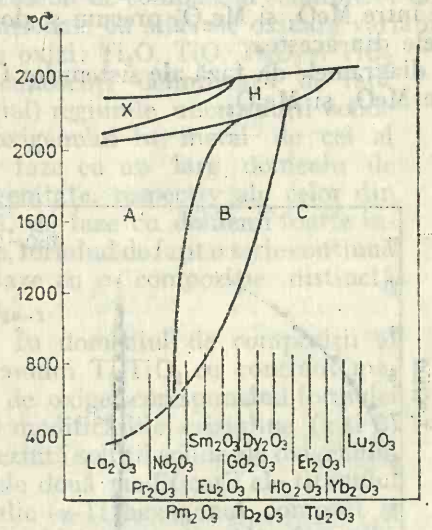


Fig. I.27. Polimorfismul oxizilor R_2O_3 ai lantanidelor (M. Föex, J. P. Traverse [65]).

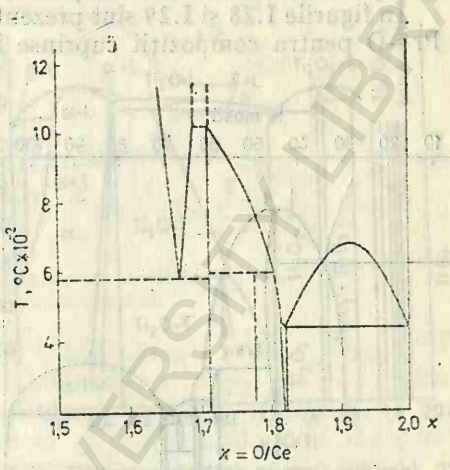


Fig. I.28. Diagrama de faze pentru sistemul Ce_2O_3—CeO_2 (D. J. M. Bevan, J. Kords [24]).

Tabelul I.19

Transformările polimorfe ale oxizilor lantanidelor

Transformarea	Caracterul	Oxizi	Temperatură
C → A	ireversibil	La_2O_3, Ge_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Pm_2O_3	400—600°C
C → B	ireversibil	Pm_2O_3	750—800°C
		Sm_2O_3	900—1100°C
		Gd_2O_3	~ 1300°C
		Eu_2O_3 (probabil)	~ 1100°C
	reversibil	Ho_2O_3	~ 2175°C
		Dy_2O_3 (cristale > 1000 Å)	~ 1850°C
		Tb_2O_3 (cristale > 1000 Å)	~ 1550°C
B → A	reversibil	Sm_2O_3	1930°C
		Eu_2O_3	~ 2050°C
A → H	reversibil	La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, probabil și pentru: Eu_2O_3, Gd_2O_3	2050—2160°C
B → H	reversibil (cu histerezis)	Dy_2O_3, Ho_2O_3, Tb_2O_3	2150—2250°C
H → X	reversibil (cu histerezis)	La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Pm_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3	peste 2100°C

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formarea oxizilor MeO_2 cu o stabilitate remarcabilă este caracteristică, după cum rezultă și din tabelul I.9, pentru Ce, Pr și Tb. Acești oxizi prezintă o structură cubică de tipul fluorinei, în care rețeaua parțială anionică poate să prezinte lacune distribuite statistic. Această particularitate conferă tuturor celor trei elemente proprietatea de a forma faze intermediare între MeO_2 și Me_2O_3 precum și domenii de omogenitate relativ extinsă pentru unele din acestea.

În figurile I.28 și I.29 sînt prezentate diagramele de fază ale sistemelor Ce—O și Pr—O pentru compoziții cuprinse între MeO_2 și Me_2O_3.

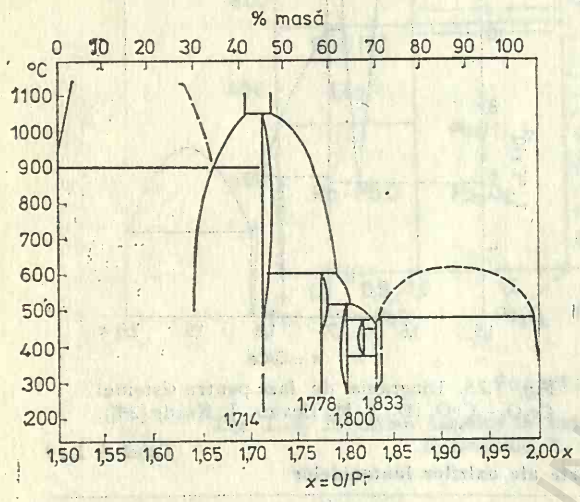


Fig. I.29. Diagrama de faze pentru sistemul Pr_2O_3—PrO_2 (după [222] p. 79).

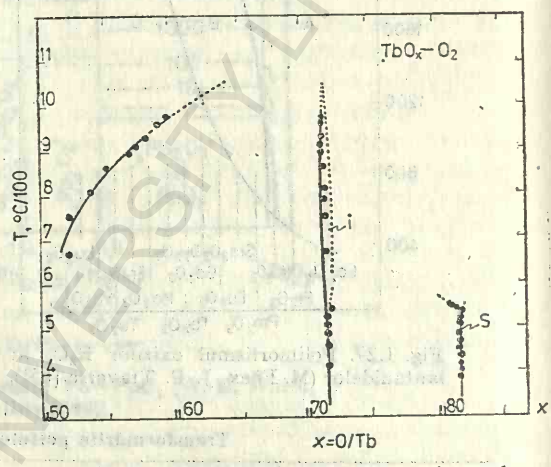


Fig. I.30. Diagrama de faze pentru sistemul Tb_2O_3—TbO_2 [169].

Pentru sistemul Tb—O, diagrama de fază în acest domeniu este doar schițată (fig. I.30).

Datele roentgenografice asupra diferitelor faze din tabelul I.20 arată însă că acest sistem trebuie să prezinte o diagramă asemănătoare cu primele două.

Tabelul I.20

Fazele cristaline în sistemul Tb—O

Compoziția	Faza cristalină	
$TbO_{1,50}$	Cubic centrat intern	$a = 10{,}73$ Å
$TbO_{1,62}$	idem	
$TbO_{1,715}$	Romboedric	$a = 6{,}51$ Å $\alpha = 99°21'$
$TbO_{1,760}$	idem	
$TbO_{1,809}$	Triclinic	$a = b = c = 5{,}286$ Å $\alpha = \beta = 89°25'$ $\gamma = 90°$
$TbO_{1,823}$	Romboedric	$a = 5{,}283$ Å $\alpha = 89°41'$
$TbO_{1,95}$	Cubic cu fețe centrate	$a = 5{,}220$
TbO_2	idem	

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sistemul Ti—O reprezintă poate cel mai semnificativ exemplu pentru caracterul deosebit de complex al echilibrelor de faze la combinațiile oxidice ale metalelor tranziționale cu stări de oxidare variabile. După cum se vede din figura I.31, cei patru oxizi: Ti_2O, TiO, Ti_2O_3 și TiO_2 mai cunoscuți delimitează de fapt (parțial) regiunile unor soluții solide ale oxigenului în metal de cel al unor faze cu un larg domeniu de omogenitate, respectiv ale celor din urmă, de faze cu domenii foarte înguste, formînd de fapt o serie continuă de faze cu o compoziție distinctă Ti_nO_{2n-1}.

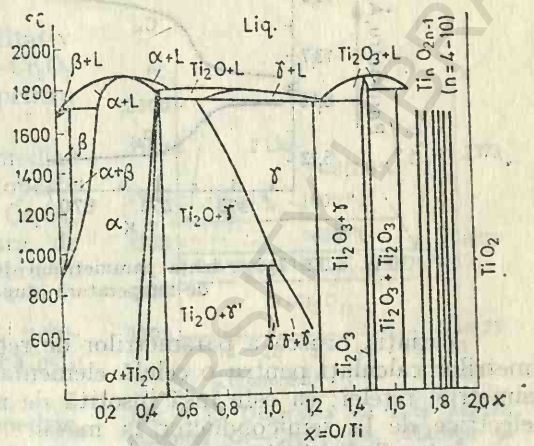


Fig. I.31. Diagrama de faze pentru sistemul Ti—TiO_2 (P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles [245]).

În domeniul de compoziții al sistemului Ti-TiO_2 cu conținut maxim de oxigen corespunzînd formulei Ti_2O modificațiile cristaline (α și β) reprezintă soluții solide ale oxigenului în cele două modificații ale titanului metalic (α-Ti hexagonul compact și β-Ti cubic compact). Alte faze distincte în acest domeniu, Ti_3O și Ti_6O, sînt semnalate doar izolat în literatura de specialitate. Faza limită, cu compoziția Ti_2O, are o structură hexagonală ($a = 2{,}96$; $c = 4{,}85$).

În domeniul de compoziții între Ti_2O și Ti_2O_3 echilibrele sînt determinate în principal de transformările de fază ale TiO (γ și γ'). Faza TiO, cu o structură de tip NaCl, prezintă un domeniu larg de omogenitate, depinzînd de temperatură (de la O/Ti = 0,7 la 1,25 pentru temperatura 1400°C, respectiv de la 0,9 la 1,25 sub 1 000°C). Structura corespunzînd la diferite compoziții discrete între $TiO_{0.64}$ și $TiO_{1.3}$ se diferențiază prin existența unor lacune de Ti^{2+} respectiv O^{2-} față de o rețea ideală de tip NaCl. Astfel, pentru compoziția $TiO_{0.7}$, rețeaua cationică este practic perfectă și 30% din pozițiile anionice sînt vacante, la $TiO_{1.3}$ rețeaua anionică este cea perfectă și cea de titan prezintă 25% vacanțe. În compusul stoechiometric, aproximativ 15% din nodurile ambelor rețele sînt neocupate. Această situație a dus la rezultate diferite în studiul transformărilor de faze ale fazei TiO. În prezent se poate afirma cu certitudine că modificația de temperatură ridicată (γ) este cubică, structură care poate fi conservată printr-o răcire rapidă și la temperatura camerei. În funcție de tratamentul termic și de compoziția concretă a fazei se pot obține modificații de temperatură joasă (γ') ,de simetrie monoclinică ($TiO_{1,00}$) sau tetragonală ($TiO_{1,25}$). Indiferent de compoziție, o răcire adecvată a topiturilor permite recunoașterea unei faze de tranziție cu structură rombică. Evident, toate aceste transformări polimorfe au la bază un mecanism ordine-dezordine.

Spre deosebire de domeniul discutat mai sus, intervalul Ti_2O_3—TiO_2 s-ar putea denumi domeniul fazelor cu limite de omogenitate extrem de înguste.

Ti_2O_3, avînd o structură de tip corindon, are limite de omogenitate foarte înguste: O/Ti = 1,49—1,51. În timp ce majoritatea oxizilor Me_2O_3 care prezintă modificația de tip corindon pun în evidență mai multe transformări polimorfe, Ti_2O_3 nu apare decît sub forma varietății hexagonale.

Studiul comportării la încălzire a Ti_2O_3 pur a arătat că în intervalul de temperaturi 120—200°C o serie de proprietăți fizice respectiv structurale se modifică brusc. În figura I.32 este redată modificarea parametrului de rețea a Ti_2O_3, respectiv a conductivității electrice cu temperatura.

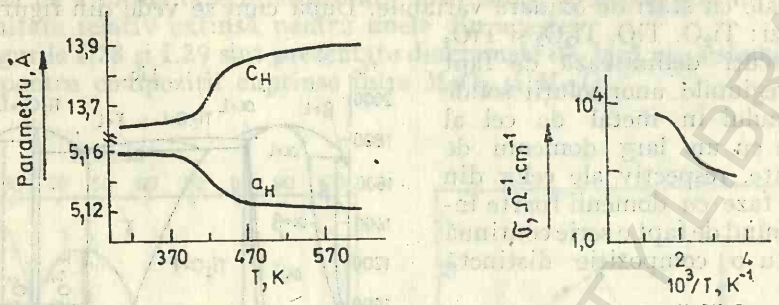


Fig. I.32. Dependența parametrului de rețea și a conductivității Ti_2O_3 de temperatură (după [168] p. 243).

Variația bruscă a parametrilor de rețea (în figură este redată variația parametrilor calculați pentru o celulă elementară hexagonală) nu duce la schimbarea simetriei rețelei; ea este însă însoțită de modificarea caracterului conductivității electrice de la semiconductor la metal.

Între Ti_2O_3 și TiO_2 se cunosc mai multe faze care corespund formulei Ti_nO_{2n-1}. Dintre acestea, Ti_3O_5 ($n = 3$) ocupă o poziție aparte prin particularitățile lui structurale. Ti_3O_5 la temperatura camerei se prezintă sub formă monoclinică ($a = 9{,}75$; $b = 3{,}80$; $c = 9{,}44$; $\beta = 91{,}55°$) și trece la 120°C reversibil într-o formă rombică deformată. Mai este semnalată și o modificație de temperatură ridicată cu o structură foarte apropiată de cele precedente și care diferă de acestea prin proprietățile sale redox.

Celelalte faze, Ti_nO_{2n-1} ($n \geqslant 4$), denumite uneori și faze Magnéli, formează o serie omoloagă triclinică (pentru Ti_5O_9 $a = 5{,}57$; $b = 7{,}12$; $c = 8{,}86$; $\alpha = 97{,}55°$; $\beta = 112{,}34°$; $\gamma = 108{,}5°$). Faze distincte, respectiv regiuni bifazice delimitate în diagrama de stare s-au identificat pentru $4 \leqslant n \leqslant 10$. După unele date există asemenea faze și cu $10 < n \leqslant 40$, care însă nu delimitează regiuni bifazice definite, formînd o serie de suprastructuri în chiar același cristal, în funcție de gradul de oxidare aparent al Ti (respectiv de reducere al TiO_2). Această situație a determinat concluzia că cel puțin în unele cazuri trecerea de la o fază la alta este continuă.

Termenul final al diagramei, TiO_2, există la presiunea atmosferică sub forma a trei faze: anatas (tetragonal), brookit (rombic) și rutil (tetragonal), care sînt întîlnite și în natură. Alături de acestea se mai cunoaște și o modificație de presiune ridicată, de simetrie rombică (grup spațial *Pbcn*, $a = 4{,}53$; $b = 5{,}50$; $c = 4{,}90$), care se obține din rutil între 40 000—120 000 atm și 400—1 500°C. Unii autori contestă existența anatasului și brookitului ca varietăți polimorfe propriu-zise ale TiO_2, arătînd că acestea nu se formează decît în prezența unor impurități cu efect stabilizator. În prezența impurităților, transformările de fază între cele trei modificații de presiune normală au loc conform schemei:

$$\text{anatas} \xrightarrow{800°C} \text{brookit} \xrightarrow{1040°C} \text{rutil}$$

Menționăm că TiO_2 spectral pur, obținut pe cale chimică (din titan metalic foarte pur) și uscat final sub 200°C, conform analizelor difractometrice RX este alcătuit exclusiv din anatas.

Prin comportarea fazelor cristaline, sistemul Cr—O poate fi divizat în două subsisteme: $Cr—Cr_2O_3$ și $Cr_2O_3—CrO_3$. Primul se caracterizează prin existența unei faze intermediare stabile doar în condițiile unor temperaturi ridicate, în timp ce cel de al doilea, dimpotrivă, prin mai multe faze stabile la temperaturi comparativ scăzute.

Dificultățile legate de studiul cantitativ al echilibrelor de faze în sistemul $Cr—Cr_2O_3$ au dus doar la construirea unui model pentru diagrama de echilibru (fig. I.33).

După cum rezultă, compusul intermediar Cr_3O_4, stabil doar peste 1 600°C, se topește incongruent (2 373°C), cu separare de Cr_2O_3. Este de remarcat și un domeniu larg de nemiscibilitate în stare lichidă, caracteristic sistemului.

Relativ la compusul Cr_3O_4 există neinsemnate date structurale; se presupune că este izotip cu magnetita (Fe_3O_4).

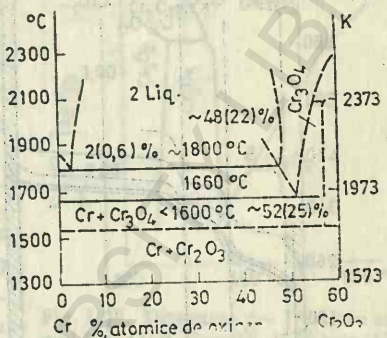


Fig. I.33. Diagrama de faze pentru sistemul $Cr—Cr_2O_3$ (M. Hansen și K. Anderco [91]).

Cr_2O_3 cristalizează în sistemul romboedric, având tipul structural α-Al_2O_3, cu constantele de rețea romboedrică $a = 5{,}35$; $\alpha = 55°6'$. Se cunoaște o singură modificație cristalină a Cr_2O_3. Unica transformare de fază corespunde trecerii din starea antiferomagnetică în cea paramagnetică, la 45°C. Temperatura de topire a Cr_2O_3 după M. Hammelin este 2 435°C, în timp ce alți autori dau o valoare mult mai scăzută: 2 260 ÷ 2 275°C. În apropierea temperaturii de topire, Cr_2O_3 este volatil, după cum rezultă și din figura I.34.

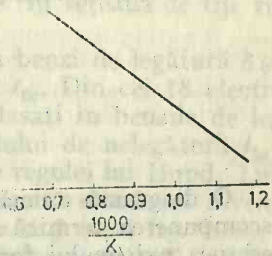


Fig. I.34. Dependența tensiunii de disociere a Cr_2O_3 de temperatură (D. Caplan, M. J. Fraser, A. A. Burr [46]).

Diferențele între punctele de topire găsite se datoresc probabil existenței unei faze omogene cu limitele de compoziție $Cr_2O_3—Cr_2O_{3,12}$. Pentru această fază este caracteristică posibilitatea eliminării treptate a oxigenului suplimentar peste raportul stoechiometric obișnuit.

Sistemul $Cr_2O_3—CrO_3$ se caracterizează prin existența unui număr însemnat de compuși ($Cr_{32}O_{93}$, CrO_2, Cr_5O_{12}, Cr_2O_5, Cr_3O_8, etc.) a căror formare este condiționată, pe lîngă temperatură, de presiunea parțială a oxigenului.

O primă imagine asupra domeniilor de temperatură în care se formează unii din acești compuși este oferită de diagrama temperatură-compoziție din figura I.35.

Diagrama reflectă descompunerea termică a CrO_3 supus unor tratamente termice îndelungate la temperaturile corespunzătoare. Evident, diagrama nu redă stările de echilibru reale ale sistemului, adică poziția inflexiunilor depinde de durata menținerii sistemului material la o anumită temperatură.

Urmărindu-se stabilitatea la încălzire a CrO_3 într-un spațiu închis, în intervalul de la 200—550°C s-a obținut diagrama din figura I.36 care pune în evidență existența în aceste condiții doar a oxizilor Cr_2O_5, CrO_2 și Cr_2O_3. Absența Cr_3O_8 se datorește probabil faptului că este stabil doar la temperaturi mai scăzute.

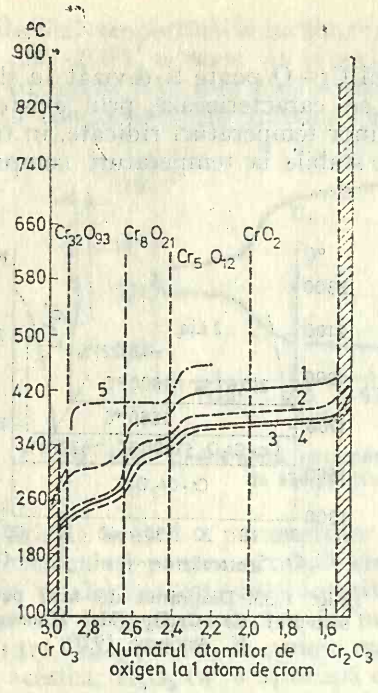


Fig. I.35. Diagrama temperatură — compoziție a sistemului $CrO_3 - Cr_2O_3$ (T. W. Rode [176]).

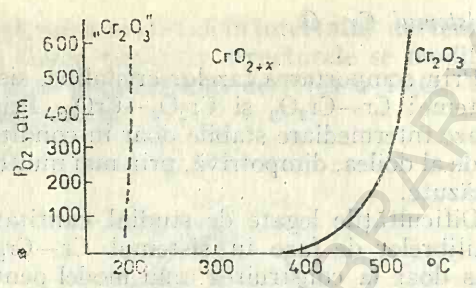


Fig. I.36. Diagrama $p-T$ pentru sistemul Cr—O (Y. Goto, T. Kitamura [86]).

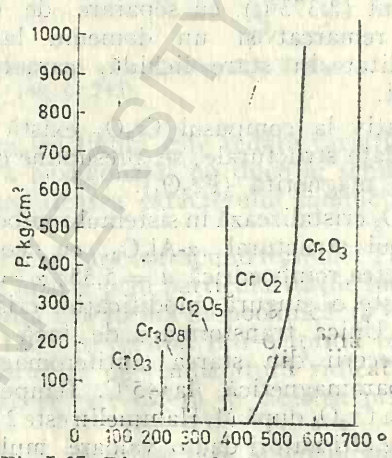


Fig. I.37. Diagrama de fază a sistemului $Cr_2O_3 - CrO_3$ (B. Kubota [119]).

O diagramă asemănătoare dar mai completă a fost obținută cercetîndu-se descompunerea termică a CrO_3 într-un reactor de presiune înaltă, urmărindu-se presiunea oxigenului format în funcție de temperatură, la o viteză de încălzire de 10°/oră (fig. I.36).

După cum rezultă din diagramă, temperaturile de transformare de fază sînt independente de presiune pentru procesele:

$$CrO_3 \xrightarrow{220°C} Cr_3O_8 \xrightarrow{280°C} Cr_2O_5 \xrightarrow{370°C} CrO_2$$

în timp ce reacția:

$$CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_3$$

prezintă o dependență caracteristică de presiune.

O precizare a condițiilor de stabilitate a fazelor intermediare dintre Cr_2O_3 și CrO_3, în special CrO_2, este dată de diagrama din figura I.37. După cum rezultă, domeniul de stabilitate a CrO_2 se lărgește mult cu presiunea oxigenului. Se remarcă de asemenea apariția Cr_5O_{12} ca o fază de presiune ridicată (la temperaturi relativ scăzute).

Pentru oxizii principali ai cromului (Cr_2O_3, CrO_2 și CrO_3) datele structurale mai importante sînt cuprinse în tabelul I.9. Ceilalți oxizi reprezintă, cum s-a mai spus, cromați de crom. Astfel, Cr_5O_{12} (după unii Cr_2O_5) este monocromatul de crom $Cr_2(CrO_4)_3$, Cr_8O_{21} (respectiv Cr_3O_8) este bicromatul de crom $Cr_2(Cr_2O_7)_3$, iar $Cr_{32}O_{93}$ — decacromatul de crom $Cr_2(Cr_{10}O_{31})_3$.

Fără a neglija importanța bine cunoscută a Cr_2O_3 pentru industria refractarelor, a pigmenților etc. și a CrO_3 în chimia anorganică, considerăm că un interes particular revine dioxidului de crom — CrO_2, Aceasta se datorește pe de o parte posibilității realizării unor sinteze care să ducă la o chimie a cromului tetravalent și pe de altă parte proprietăților specifice ale oxidului însuși.

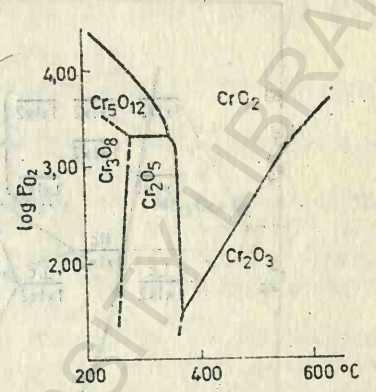


Fig. I.38. Diagrama $p-T$ pentru sistemul Cr—O (R. Roy, W. B. White [178])

CrO_2 este un oxid feromagnetic cu temperatura Curie de 190°C. Prezintă o conductivitate electrică electronică de tip metalic ($\delta_{223K} \cong 10^5\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$). Magnetizarea de saturare de 90 — 100 nem/g și coercivitatea în jur de 600 Oe a microcristalelor de CrO_2 cu lungimea de 0,2—1,5 μ (raportul lungime/diametru $\cong$ 20) au dus la utilizarea oxidului ca material magnetic, fiind considerat unul din cele mai bune

Explicarea acestor proprietăți (în special a feromagnetismului) este oferită de teoria benzilor de energie (vezi vol. I). Diagrama nivelelor de energie pentru CrO_2, elaborată de Goodenough J. B. este redată în figura I.38.

Diagrama a fost elaborată admițînd o coordinare octaedrică a Cr^{4+} (luînd în considerare o ușoară deformare), și una trigonală a O^{2-} în rețeaua de tip rutil a CrO_2 (vezi tabelul I.9).

O asemenea diagramă energetică este alcătuită din benzi de legătură δ și π, benzi de antilegătură δ^* și π^*, și nivele de nelegătură t_{2g}. Din cei 18 electroni de valență care revin pe unitatea chimică CrO_2, 16 sînt plasați în benzile de legătură δ și π. Ocuparea de către ceilalți 2 electroni a nivelului de nelegătură t_{2g} ar duce la un număr de spin total $S = 0$, ceea ce contravine regulei lui Hund. Luînd în considerare interacțiunea de schimb este normal să se admită scindarea nivelelor t_{2g} de nelegătură și π^* de antilegătură în două substări α și β (vezi fig. I.38). Ca urmare, cei doi electroni sînt plasați în cele două substări α(t_{2g} și π^*), realizînd un număr de spin $S = 1$ iar nivelul Fermi se găsește în banda $\pi^*(\alpha)$. Cuplajul feromagnetic se realizează astfel între electronii localizați în starea α—t_{2g} și electronii mobili din banda α—π^* semiocupată.

Metodele de sinteză ale CrO_2 se axează pe concluziile oferite de diagramele de echilibru (fig. I.36, I.37, I.38). Practic, sinteza constă în descompunerea termică a anhidridei cromice la o presiune de oxigen de peste 200 atm și temperaturi între 400 și 500°C. În funcție de condițiile concrete de lucru, dioxidul de crom care se obține prezintă o oarecare abatere de la stoechiometrie, formula exactă fiind CrO_{2+x}. După Y. Goto și T. Kitamura valoarea absolută a lui x crește cu creșterea presiunii de oxigen și cu micșorarea temperaturii. Totodată este interesant de remarcat faptul că deși densitatea se modifică sensibil cu raportul O/Cr (crește cu micșorarea raportului) parametrii celulei elementare se mențin practic constante.

4.8. Sistemul Mn—O

În afară de MnO_3, a cărei existență este pusă la îndoială în prezent, se cunosc oxizi ai manganului pentru toate stările de oxidare ale acestui element.

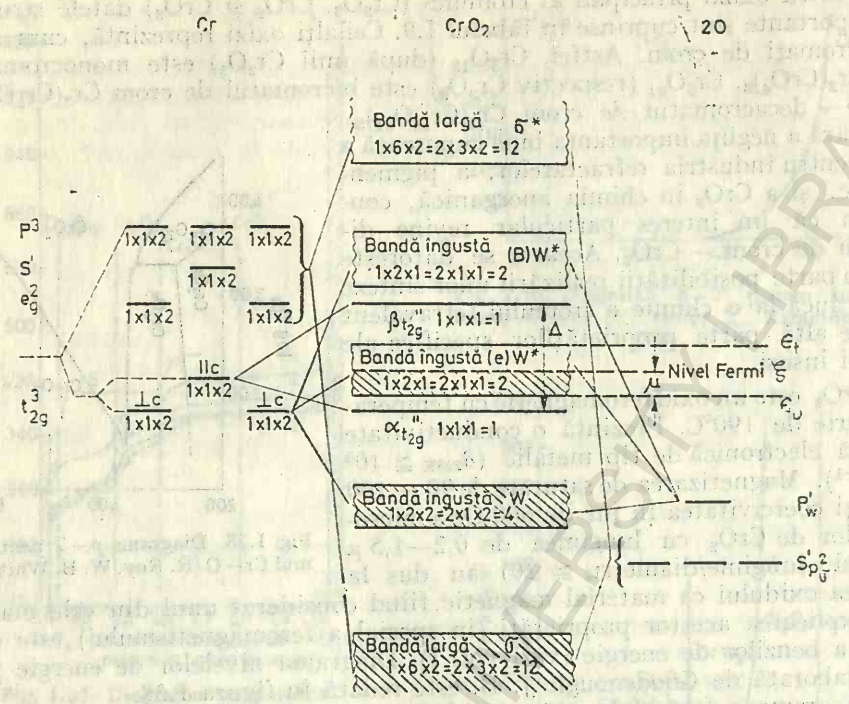


Fig. I.39. Diagrama nivelelor de energie ale CrO_2 (J. B. Goodenough [83]).

Principalii oxizi simpli care interesează chimia solidului au fost prezentați în tabelul I.8. Mn_2O_7, anhidrida permanganică, prezintă o rețea moleculară tipică, avînd temperatura de topire de 5,9°C. Peste această temperatură se prezintă sub forma unui lichid uleios, cu tendință mare de descompunere deseori în mod exploziv ($2\ Mn_2O_7 \rightarrow 4\ MnO_2 + 3\ O_2$).

Tabloul general al oxizilor de mangan este însă mult mai complicat, aceasta datorită existenței unor compuși nestoechiometrici, a unui număr însemnat de modificații polimorfe precum și a unor oxizi dubli cum ar fi Mn_3O_4.

MnO, cu structura de tip NaCl, se găsește și în natură (manganosit; duritatea: 5÷6, greutatea specifică 5,18 g/cm³). Culoarea oxidului obținut pe cale sintetică variază în funcție de condițiile de preparare, prezentînd nuanțe diferite de verde. Domeniul de omogenitate al acestei faze variază între $MnO—MnO_{1,13}$. Încălzit la temperaturi relativ joase (480°C) și sub presiune de oxigen trece în Mn_3O_4. În domeniul temperaturilor ridicate echilibrul $MnO—Mn_3O_4$ în funcție de temperatură și presiunea parțială a oxigenului este prezentat în figura I.40.

Mn_3O_4 reprezintă de fapt un oxid dublu $2MnO \cdot MnO_2$. Se cunoaște sub forma a trei modificații cristaline: o modificație tetragonală identică cu mineralul natural hausmanit ($a = 5{,}75$ Å, $c = 9{,}42$ Å, grup spațial: $14_1/amd$), o modificație cubică de tip spinel ($a = 8{,}7$ Å), stabilă peste 172°C, și o a treia modificație metastabilă, cu o structură incomplet elucidată.

În funcție de condițiile de obținere, Mn_3O_4 poate fi de culoare galbenă, roșie-brună sau neagră.

Relațiile de echilibru, în funcție de temperatura și presiunea oxigenului, sînt redate de diagramele din figurile I.40 și I.41.

Mn_2O_3 se prezintă sub forma a două modificații polimorfe α și β (notat uneori cu γ). Modificația α se obține atît prin oxidarea oxizilor inferiori cît și prin reducerea celor superiori. Echilibrele corespunzătoare sînt redate în figurile I.41 și I.42.

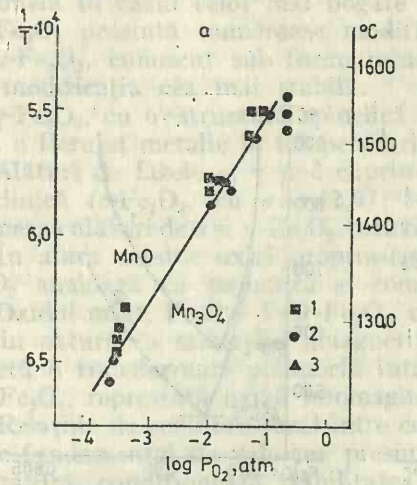


Fig. I.40. Echilibrul $MnO-Mn_3O_4$ în funcție de temperatură și presiunea parțială a oxigenului (W. C. Hahn și A. Muan [90]).

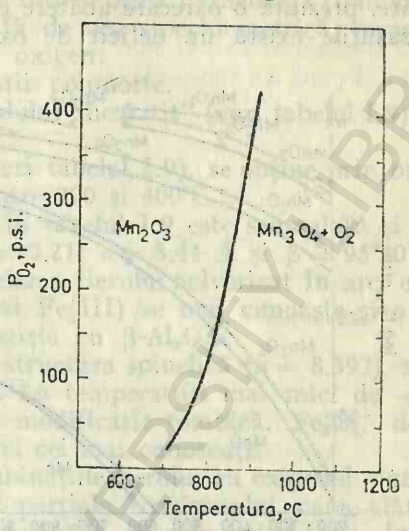


Fig. I.41. Echilibrul $Mn_2O_3-Mn_3O_4$ în funcție de temperatură și presiunea parțială a oxigenului (C. Klingsberg, R. Roy [106]).

Cele două minerale atribuite deseori acestui oxid, braunitul și bixbytul, reprezintă de fapt oxizi micști $(Mn, Si)_2O_3$ respectiv $(Mn, Fe)_2O_3$.

Modificația $\beta(\gamma)$ se obține prin deshidratarea sub vid la temperaturi moderate a unui oxid hidratat, cu formula aproximativă MnO(OH), care rezultă prin oxidarea în soluție a $MnSO_4$.

Cea mai importantă combinație oxigenată a manganului este, fără îndoială, MnO_2. În decursul anilor, au fost semnalate pentru acest oxid mai multe modificații polimorfe (α, β, γ, δ, ε). De asemenea, un număr de minerale colportoare de mangan — piroluzit, psilomelan, criptomelan, ramsdellit — au fost considerate ca varietăți ale MnO_2.

Psilomelanul și criptomelanul cu o formulă aproximativă MnO_2 (se consideră că ele ar corespunde varietății α-MnO_2), reprezintă de fapt membri ai unei grupe de minerale (denumite tot psilomelan) și care conțin alături de MnO_2 și alți oxizi (de: Ba, K, Fe, Cu etc.), precum și apă. Astfel, varietățile naturale propriu-zise ale MnO_2 sînt piroluzitul (β-MnO_2, vezi tabelul I.9) și ramsdellitul (γ-MnO_2, sistem rombic, grup spațial P_{nma}; $a = 4{,}53$; $b = 9{,}27$; $c = 2{,}86$). De fapt, în prezent

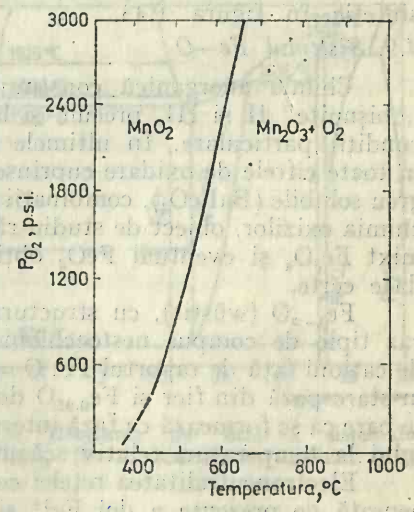


Fig. I.42. Echilibrul $MnO_2-Mn_2O_3$ în funcție de temperatură și presiunea parțială a oxigenului (C. Klingsberg, R. Roy [107]).

este acceptat că cele două varietăți structurale (β și γ) sînt singurele modificații polimorfe cristaline ale MnO_2.

Dioxidul de mangan, indiferent de tipul structural, respectiv de modul de preparare, prezintă o oarecare abatere de la stoechiometria MnO_2, în sensul că în toate cazurile există un deficit de oxigen, adică o parte din ionii de mangan

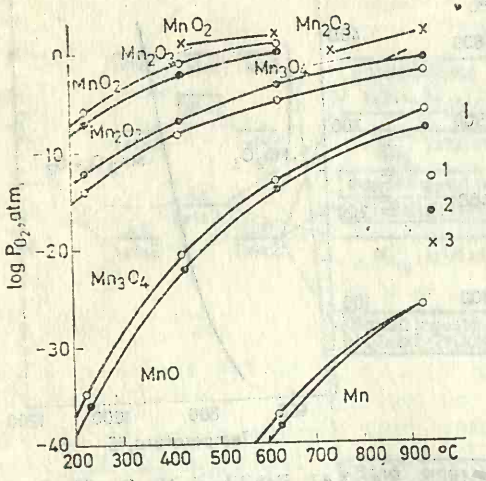


Fig. I.43. Diagrama de echilibru log $P_{O_2}-T$ pentru sistemul Mn—MnO_2 (după :1. I. P. Coughlin: o; 2. E. P. Tatievskaia: ●; 3. C. Klingsberg: X[222] p. 298).

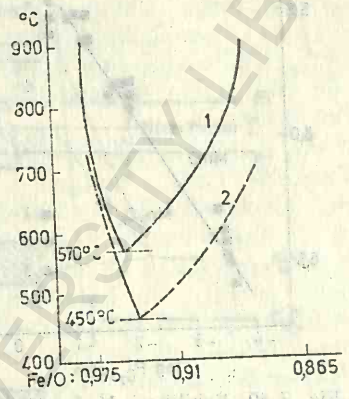


Fig. I.44. Influența temperaturii și presiunii asupra domeniului de stabilitate a wüstitului (W. I. Arharov, D. K. Bulicev [12]).

din rețeaua cristalină se găsesc în starea de oxidare + 3. Dintre cele două forme: α-MnO_2 reprezintă varietatea mai stabilă, γ-MnO_2 sintetic trecînd prin încălzire ușoară (peste 300°C) în forma β.

Interacțiunile complexe între oxizii caracteristici sistemului Mn—O sînt redate sintetic în figura I.43.

4.9. Sistemul Fe—O

Chimia anorganică consemnează compuși ai fierului la cifrele de oxidare „obișnuite" II și III, precum și la cifra de oxidare VI, stabilă doar în anumite condiții particulare. În ultimele două decenii s-au obținut compuși ai fierului în toate cifrele de oxidare cuprinse între I și VI. Acești compuși reprezintă săruri greu solubile ($BaFeO_4$), combinații complexe cu cei mai diferiți liganzi etc. Pentru chimia oxizilor, obiect de studiu rămîn însă doar oxizii simpli FeO, Fe_2O_3; oxidul mixt Fe_3O_4 și eventual FeO_2 obținut în 1962 despre care nu dispunem încă de date certe.

$Fe_{1-x}O$ (wüstit), cu structura de tip NaCl (vezi tabelul I.9), reprezintă un caz tipic de compus nestoechiometric, care prezintă mai întotdeauna un deficit de cationi față de raportul Fe: O = 1: 1. Compusul stoechiometric se poate obține în stare pură din fier și $Fe_{0,95}O$ doar în condiții extreme (36 000 atm 800°C), dar se pare că se formează ca fază intermediară metastabilă și la descompunerea wüstitului la temperaturi relativ scăzute (aprox. 250°C).

Electroneutralitatea rețelei cere ca absența fiecărui cation (Fe^{2+}) să fie compensată de prezența a doi Fe^{3+} și astfel compusul poate fi considerat o soluție solidă de Fe^{3+} (și vacanțe cationice) în FeO. Domeniul de omogenitate al wüstitului depinde de temperatură și presiune, creșterea temperaturii determinînd o lărgire însemnată a acestuia (fig. I.44).

La temperatura de 1 350°C limitele domeniului de omogenitate sînt cuprinse între $Fe_{0,84}O$ și $Fe_{0,95}O$. După cum se vede și din figură, la temperaturi joase wüstitul este instabil, descompunerea ducînd la Fe și Fe_3O_4. Prin răcire rapidă și avansată (— 70°C) structura cubică trece într-o formă hexagonală (romboedrică) pentru fazele cu compoziția mai apropiată de cea stoechiometrică, respectiv în tetragonală în cazul celor mai bogate în oxigen.

Fe_2O_3 prezintă numeroase modificații polimorfe.

α-Fe_2O_3, cunoscut sub forma mineralului „hematit" (vezi tabelul I.9) reprezintă modificația cea mai stabilă.

γ-Fe_2O_3, cu o structură spinelică (vezi tabelul I.9), se obține prin oxidarea blîndă a fierului metalic la temperaturi între 200 și 400°C.

Alături de fazele α, γ și δ cuprinse în tabelul I.9 este semnalată și o fază monoclinică (ε-Fe_2O_3, cu $a = 12{,}97$; $b = 10{,}21$; $c = 8{,}44$ Å și $\beta = 95°20'$), care se formează alături de α și γ-Fe_2O_3 prin oxidarea fierului pulverizat în arc electric.

În afara acestor oxizi propriu-ziși ai Fe(III) se mai cunoaște și o formă β-Fe_2O_3 analoagă ca structură și compoziție cu β-Al_2O_3.

Oxidul mixt, Fe_3O_4—$FeO \cdot Fe_2O_3$, cu structura spinelică ($a = 8{,}397$), se întîlnește în natură ca mineralul „magnetit". La temperaturi mai mici de — 154°C el suferă o transformare polimorfă într-o modificație rombică. Fe_3O_4, de altfel ca și Fe_2O_3, reprezintă oxizii feromagnetici cei mai cunoscuți.

Relațiile de echilibru fazal între combinațiile fierului cu oxigenul sînt determinate fundamental de valoarea presiunii parțiale a oxigenului, care, alături de temperatură, condiționează stabilitatea relativă a oxizilor individuali. În figura I.45 este dată diagrama de echilibru pentru sistemul Fe—O în coordonate $\log p_{O_2}$—T.

Ca urmare, diagramele de echilibru temperatură-compoziție vor avea o alură diferită, în funcție de presiunea oxigenului. Pentru condiții normale de presiune (atmosferică) diagrama este redată în figura I.46.

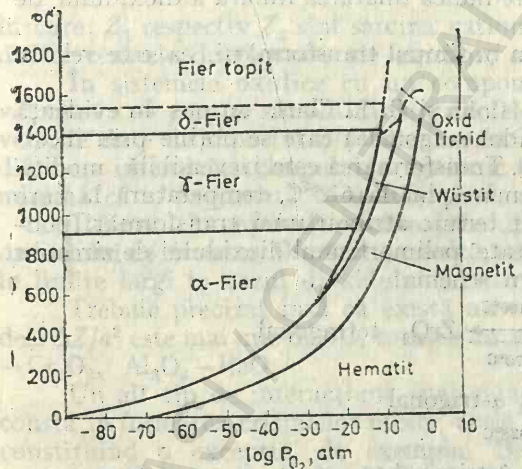


Fig. I.45. Diagrama de echilibru log P_{O_2} —Tpentru sistemul Fe—O (L. S. Darken, R. W. Gurry [49]).

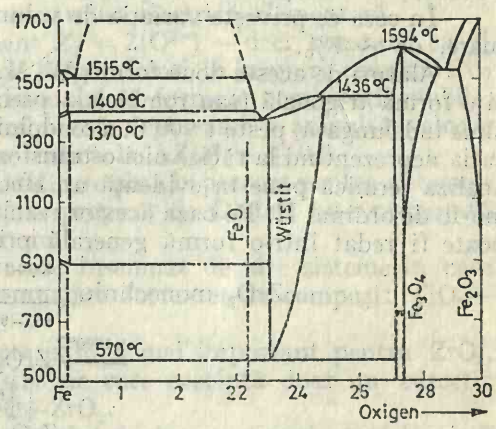


Fig. I.46. Diagrama de fază a sistemului Fe — Fe_2O_3 (P. T. Carter, M. Ibrahim [47]).

Din diagramă rezultă cu ușurință că singura fază care poate coexista la echilibru cu oricare din celelalte faze posibile în sistem (desigur dependent de temperatură) este oxidul fero-feric, magnetit.

CAPITOLUL 5. ZrO_2 și sistemele lui binare

Importanța deosebită a ZrO_2 față de alte combinații oxidice ale acestui element face ca tratarea sistemului Zr—O să se reducă efectiv la studiul modificațiilor polimorfe ale acestuia. Din acest motiv amintim doar că în domeniul bogat în Zr al sistemului Zr—O s-au semnalat doi compuși, Zr_6O stabil până la 940°C și Zr_3O stabil până la temperatura de topire (peste 1 900°C).

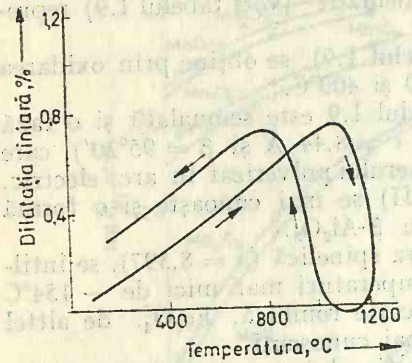


Fig. I.47. Dilatarea termică a dioxidului de zirconiu [19].

Dioxidul de zirconiu este o substanță polimorfă. Pînă în prezent polimorfismul ei nu este însă în întregime elucidat. Cu siguranță se pot admite pentru oxidul pur două forme polimorfe și anume forma monoclinică și forma tetragonală.

Prin încălzire, forma monoclinică se transformă la aproximativ 1 000°C într-o formă tetragonală. Transformarea este reversibilă, deoarece forma tetragonală nu poate fi înghețată nici printr-o răcire bruscă.

Faptul că nu se poate evita retransformarea formei tetragonale în formă monoclinică la răcirea probelor se datorește slabei conductivități termice a dioxidului de zirconiu, care nu permite o călire eficientă. Conductivitatea termică mică a dioxidului de zirconiu este și motivul inerției cu care are loc transformarea formei monoclinice în forma tetragonală și invers. Temperatura de transformare pentru trecerea formei tetragonale la răcire în forma monoclinică se indică, în general, ca fiind cuprinsă între 850—970°C, deci sub 1 000°C, în comparație cu transformarea inversă pentru care determinările experimentale dau temperaturi de transformare între 1 000—1 100°C. Inerția cu care au loc aceste transformări este ilustrată foarte bine în figura I.47 care indică dilatarea liniară a dioxidului de zirconiu, în funcție de temperatură.

În ceea ce privește variația de volum în timpul transformării, ea este relativ mare, de ~ 7%.

Alături de aceste două forme, W. M. Cohn și G. L. Clark au pus în evidență și o formă trigonală (sau rombică — pseudohexagonală) care se obține prin încălzirea îndelungată, peste 1 900°C, a oxidului. Transformarea este ireversibilă, modificația neprezentînd la răcire nici o transformare pînă la 625°C, temperatură la care analiza termică pune în evidență un efect termic atribuit unei transformări polimorfe de ordinul II. Pe baza acestor rezultate, polimorfismul dioxidului de zirconiu poate fi redat într-o formă generală prin schema:

$$ZrO_2 \text{ monoclinic} \underset{850-970^\circ C}{\overset{1000-1100^\circ C}{\rightleftharpoons}} ZrO_2 \text{ tetragonal} \xrightarrow{>1900^\circ C} ZrO_2\ \alpha\text{-trigonal} \underset{625^\circ C}{\rightleftharpoons} ZrO_2\ \beta\text{-trigonal}$$

Tot W. M. Cohn semnalează și posibilitatea obținerii unui dioxid de zirconiu vitros prin topirea dioxidului de zirconiu în cuptoare solare. El este transparent, prezintă duritate foarte mare și trece prin devitrifiere în ZrO_2 tetragonal.

Citată mai de mult, tot ca o formă polimorfă, ZrO_2 cubic reprezintă de fapt o soluție solidă cu structură de fluorină, α, ZrO_2 cu anumiți oxizi. Aceste soluții solide cubice au intrat în nomenclatura tehnică sub denumirea de „ZrO_2—stabilizat".

Față de ZrO_2 pur (nestabilizat), cel stabilizat cubic prezintă marele avantaj practic de a fi stabil atît la temperaturi joase, cît și la temperaturi ridicate, neprezentînd transformări polimorfe însoțite de variații de volum, caracteristice dioxidului nestabilizat, pur (fig. I.47, I.48).

Dioxidul de zirconiu are o stabilitate chimică ridicată. Ea se manifestă atît prin disocierea relativ mică (10%), chiar la 3 000 K, cît și prin inerția cu care ZrO_2 participă la reacții, în sistemele cele mai diverse.

După cum rezultă din datele existente în literatură cu privire la sistemele oxidice binare cu dioxid de zirconiu, numărul compușilor puși în evidență în aceste sisteme este relativ mic, ceea ce nu exclude însă posibilitatea existenței unui număr mai mare de compuși, pînă în prezent neidentificați.

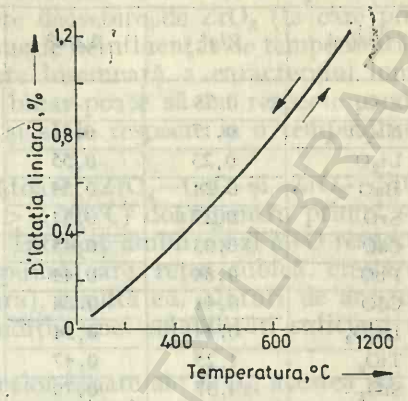


Fig. I.48. Dilatarea termică a dioxidului de zirconiu stabilizat [19].

Faptul că și în condițiile unor temperaturi mai ridicate (pînă la 2 100°C) studiile nu au dus la identificarea unui număr mai mare de compuși între ZrO_2 și alți oxizi, a dus la concluzia că numărul redus de combinații cunoscute se datorește faptului că doar foarte puține din ele sînt stabile.

Utilizînd teoria „intensității cîmpurilor cationice". A. Dietzel explică comportarea dioxidului de zirconiu prin diferența mică care există între intensitatea cîmpului său cationic și cel al majorității oxizilor.

Așa cum este cunoscut, forțele coulombiene de atracție care există între cationii și anionii unui sistem pot fi calculate cu formula:

$$\frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{a^2}$$

în care: Z_1 respectiv Z_2 sînt sarcina cationului, respectiv a anionului; a —distanța dintre centrele de greutate ale oxizilor; e — sarcina electrică elementară.

În sistemele oxidice cu un component $Z_2 = 2(O^{2-})$ — deci constant ca și valoarea e — pentru simplificarea calculelor se pot folosi în scopuri comparative valorile date de raportul Z/a^2. Pentru ca doi oxizi să formeze combinații stabile, diferența intensității cîmpului lor cationic trebuie să depășească o anumită valoare minimă care, exprimată în unități Z/a^2, se ridică la $\Delta Z/a^2 > \pm 0{,}3$.

Tabelul I.21 cuprinde combinațiile identificate pînă în prezent pentru sistemele dioxidului de zirconiu. După cum rezultă, regula propusă de Dietzel este respectată în limite largi în cazul dioxidului de zirconiu.

Trebuie precizat însă că există un număr însemnat de alte sisteme în care deși $\Delta Z/a^2$ este mai mic de 0,3, totuși este semnalată formarea de compuși: TiO_2—Cr_2O_3, Al_2O_3—BeO.

Un alt tip de interacțiuni, mai caracteristic și mai important pentru ZrO_2, constă în formarea cristalelor mixte, acele sisteme care prezintă doar un eutectic constituind o excepție, de exemplu, BeO—ZrO_2.

Cristalele mixte ale dioxidului de zirconiu sînt de diverse tipuri. Astfel există posibilitatea obținerii unor asemenea cristale de la toate formele polimorfe amintite ale ZrO_2. De asemenea, ZrO_2 se poate dizolva în alți oxizi, cu păstrarea structurii rețelelor acestora

Dintre tipurile de soluții solide pe care le poate forma ZrO_2, cele mai importante din punct de vedere tehnic sînt soluțiile solide cubice, motiv pentru care formarea acestora va fi tratată mai amănunțit.

Compuși binari în sisteme cu ZrO_2

Oxidul	Z/a^2	$\Delta Z/a^2$	Compușii	Compușii înrudiți
ZrO_2	0,78	—		
Na_2O	0,17	0,61	Na_2ZrO_3, Na_4ZrO_4	
Li_2O	0,23	0,55	Li_2ZrO_3, Li_4ZrO_4 $Li_2Zr_2O_5$	K_2ZrO_3 etc.
BaO	0,24	0,54	$BaZrO_3$, Ba_2ZrO_4	
SrO	0,27	0,51	$SrZrO_3$, Sr_2ZrO_4	
CaO	0,33	0,45	$CaZrO_3$	
PbO	0,34	0,44	$PbZrO_3$	
CdO	0,44	0,34	$CdZrO_3$	
La_2O_3	0,44	0,34	$La_2Zr_2O_7$	$Ce_2Zr_2O_7$
TiO_2	1,25	0,47	$ZrTiO_4$	
SiO_2	1,57	0,79	$ZrSiO_4$	$ZrGeO_4$
V_2O_5	1,83	1,05	ZrV_2O_7	
P_2O_5	2,08	1,30	ZrP_2O_7	
As_2O_5	2,15	1,37	$(ZrO)_2As_2O_7$ $(ZrO)_3(AsO_4)_3$	

Stabilitatea mare a rețelei dioxidului de zirconiu este și cauza pentru care formarea soluțiilor solide cubice, deci a „dioxidului de zirconiu stabilizat", este posibilă numai în anumite cazuri, condiționate în primul rînd de oxidul de adiție care trebuie să aibă raza apropiată de cea a Zr^{4+} (abaterea maximă admisă fiind de $\pm 15\%$) și să cristalizeze cubic.

În ceea ce privește prima condiție, abaterea maximă admisă ($\pm 15\%$) nu trebuie considerată însă ca o valoare ce nu poate fi depășită în anumite cazuri, deoarece la formarea soluțiilor solide condițiile de lucru, și anume temperatura, joacă un rol hotărîtor.

Ca exemplu poate fi dată formarea soluțiilor solide în sistemul ZrO_2—ThO_2. Cu toate că raza ionică a toriului ($R_{Th^{4+}} = 1{,}02$ Å) este cu aproximativ 23% mai mare decît a ionului de zirconiu ($R_{Zr^{4+}} = 0{,}79$ Å), la temperaturi ridicate formarea soluțiilor solide cubice este totuși posibilă. Faptul că aceste soluții nu se formează decît de la anumite temperaturi în sus demonstrează că influența exercitată de temperatură este hotărîtoare.

În ceea ce privește condiția a doua, deși este respectată în majoritatea sistemelor studiate, ea nu poate avea o valabilitate generală, formarea unor asemenea soluții solide fiind pe de altă parte posibilă și cu alți oxizi, ca Cr_2O_3 (trigonal). Există și oxizi pentru care nu a putut fi pusă în evidență formarea unor cristale mixte cubice cu dioxidul de zirconiu, deși cristalizează cubic iar cationii lor au o rază ionică apropiată de cea a Zr^{4+}.

După A. Dietzel, caracterul cristalochimic al oxidului adițional prezintă o influență hotărîtoare asupra stabilizării ZrO_2. Astfel, în oxizii care duc împreună cu ZrO_2 la formarea unor cristale mixte cubice, caracterul legăturilor chimice este predominant ionic, analog cu cel din rețeaua cubică de tipul fluorinei, care este tipic heteropolară.

Comparînd procentele de caracter ionic al legăturilor în oxizii care permit stabilizarea dioxidului de zirconiu sub formă cubică: CaO —79%; MgO —73%; Y_2O_3 —70% etc., se poate vedea că ele sînt în toate cazurile mai mari decît în cazul ZrO_2 (59%). Aceasta sugerează că stabilizarea dioxidului de zirconiu este posibilă numai cu oxizi în care natura legăturilor este mai pronunțat ionică decît în dioxidul de zirconiu.

Din acest motiv este de așteptat ca la temperaturi ridicate să se lărgească numărul sistemelor care permit formarea soluțiilor solide cubice ale ZrO_2. Această afirmație se bazează pe faptul cunoscut că, spre deosebire de ZrO_2 (la care procentul de caracter ionic al legăturii Zr—O este practic neinfluențat de temperatură), majoritatea oxizilor metalici prezintă o creștere însemnată a caracterului ionic cu temperatura astfel că unul și același sistem binar poate să nu respecte condițiile lui Dietzel la o temperatură mai scăzută și să le respecte la o temperatură superioară.

Comparînd două sisteme foarte asemănătoare: ZrO_2—CoO și ZrO_2—NiO, se constată că la temperaturi foarte ridicate ($> 2\,500°C$) doar pentru primul s-a observat formarea unei soluții solide cubice. Întrucît ambii oxizi MeO respectă cerințele enumerate mai sus (rază ionică corespunzătoare, rețea cubică, creșterea caracterului ionic al legăturilor cu temperatura), rezultă că, alături de acestea, oxidul adițional mai trebuie să respecte și condiția unei solubilități suficient de mari în ZrO_2.

Sintetizînd datele cunoscute asupra sistemelor binare ale ZrO_2, acestea pot fi grupate după tipul principal de interacțiune în:

— Sisteme cu compuși chimici (vezi tabelul I.21. și fig. I.49).

— Sisteme cu formare de soluții solide cubice (în domeniile bogate în ZrO_2): ZrO_2—MeO (Me = Mg, Cr, Co, Cu etc.), ZrO_2—Me_2O_3 (Me = Fe, Cr, La etc.), ZrO_2—Me_3O_4 (Me=Fe, Mn), ZrO_2—MeO_2 (Th, Ce etc.) (figurile I.50, I.51, I.52, I.53, I.54).

— Sisteme cu formarea altor soluții solide (în domeniul bogat în ZrO_2). De exemplu: HfO_2—ZrO_2, TiO_2—ZrO_2 etc. (fig. I.55).

— Sisteme fără interacțiune între componenți. De exemplu: ZnO—ZrO_2, Al_2O_3—ZrO_2 etc. (fig. I.56).

CAPITOLUL 6. Echilibre de fază în sisteme binare cu SiO_2

6.1. Silicați alcalini

Acțiunea fondantă bine cunoscută a oxizilor alcalini asupra SiO_2 conferă sistemelor binare Me_2^IO—SiO_2 o importanță deosebită pentru interpretarea proceselor din sisteme polinare complexe în care acestea apar ca subsisteme. Aria acestor sisteme cuprinde practic întreaga chimie și tehnologie a silicaților tehnici cu o pondere mai mare în domeniul sticlelor și a ceramicii fine.

Pentru un domeniu foarte larg de compoziții ale sistemelor Me_2^IO—SiO_2, topiturile prin subrăcire formează sticle. Tratamentul termic aplicat ulterior acestor mase vitroase determină procese de cristalizare, oferind astfel date suplimentare asupra fazelor cristaline posibile în aceste sisteme.

Topiturile bogate în SiO_2 manifestă o tendință pronunțată de licuație la răcirea lor, fapt observabil prin microscopie electronică, respectiv opalescența unora din aceste sticle. Alura de tip „S" a curbei liquidus în domeniul bogat în SiO_2 se explică de altfel tot prin această proprietate.

O caracteristică comună a acestor sisteme este dificultatea cercetării echilibrelor în domeniul unor concentrații mari de Me_2^IO datorită higroscopicității acestor compoziții.

Ca urmare a unei coordinanțe scăzute în raport cu oxigenul a litiului (NC = 4) silicații acestuia se caracterizează printr-o stabilitate chimică și termică mai ridicată. Această stabilitate scade destul de regulat în seria compușilor alcalini o dată cu

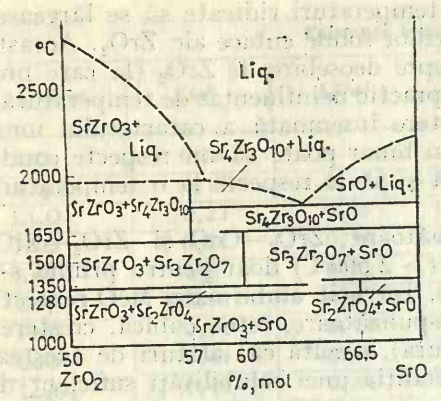


Fig. I.49. Diagrama de fază a sistemului $SrO-ZrO_2$ (C. Tilloca, G. M. Perez, Y. Iorba [220]).

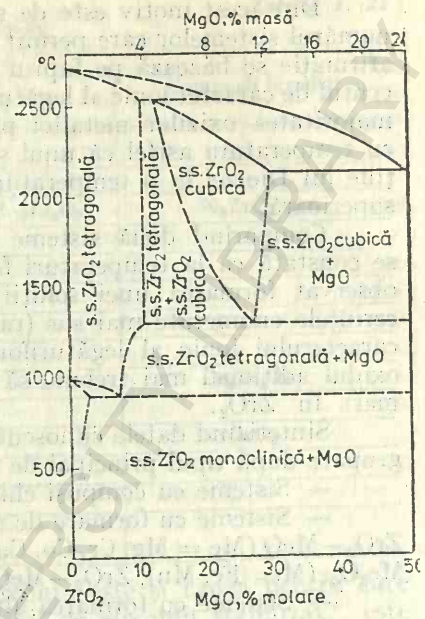


Fig. I.50. Diagrama de fază a sistemului $MgO-ZrO_2$ (P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown [52]).

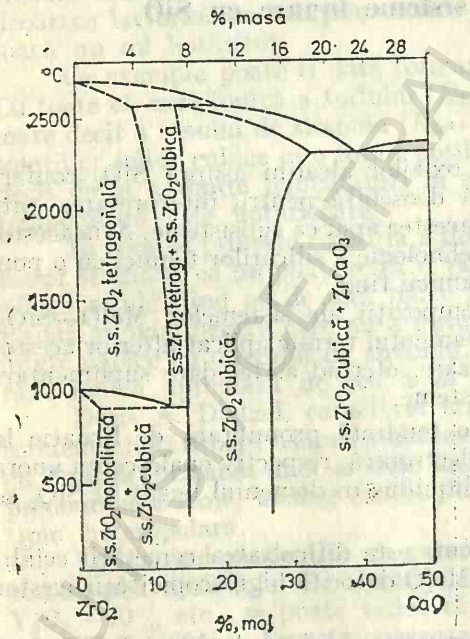


Fig. I.51. Diagrama de fază a sistemului $CaO-ZrO_2$ (P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown [52]).

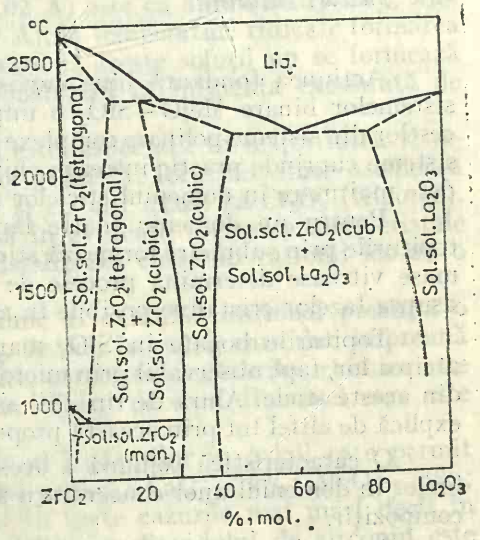


Fig. I.52. Diagrama de fază a sistemului $La_2O_3-ZrO_2$ (F. H. Brown, P. Duwez [221] p. 442).

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

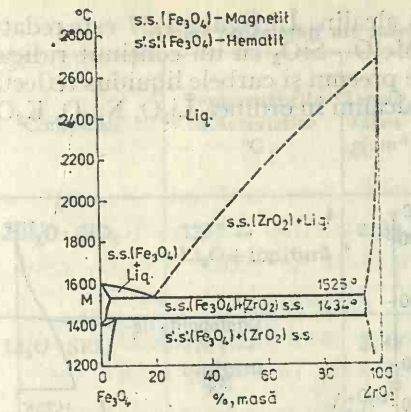


Fig. I.53. Diagrama de fază a sistemului Fe_3O_4 — ZrO_2 (T. S. Jones, Sh. Kimura, A. Muan [104]).

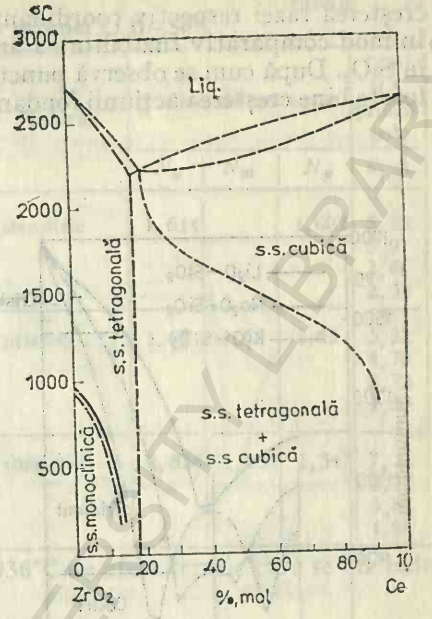


Fig. I.54. Diagrama de fază a sistemului CeO_2—ZrO_2 (P. Duwez, F. Odell [51]).

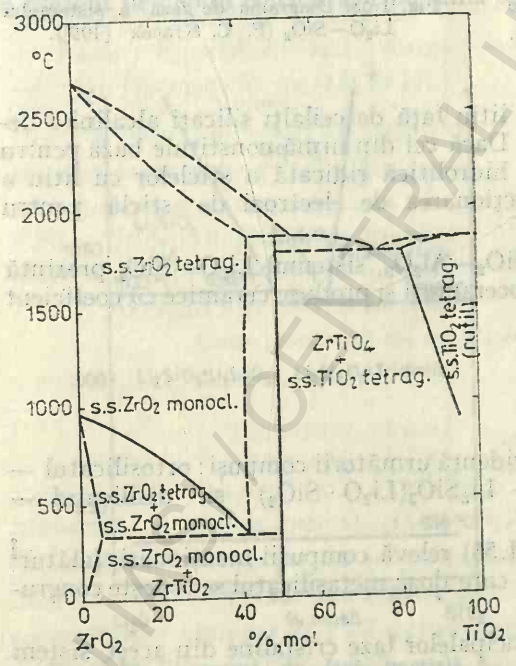


Fig. I.55. Diagrama de fază a sistemului TiO_2—ZrO_2 (F. H. Brown, P. Duwez [41]).

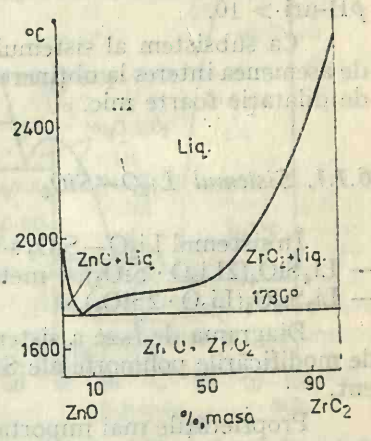


Fig. I.56. Diagrama de fază a sistemului ZnO—ZrO_2 (M. Bartuska, H. A. Batrakov [221], p. 435).

BCU "OVIDIUS" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

creșterea razei respectiv coordinanței cationului alcalin. În figura I.57 este redată în mod comparativ fuzibilitatea amestecurilor $Me^I_2O-SiO_2$ cu un conținut ridicat în SiO_2. După cum se observă punctele invariante precum și curbele liquidus reflectă foarte bine creșterea acțiunii fondante a oxizilor alcalini în ordinea Li_2O, Na_2O, K_2O.

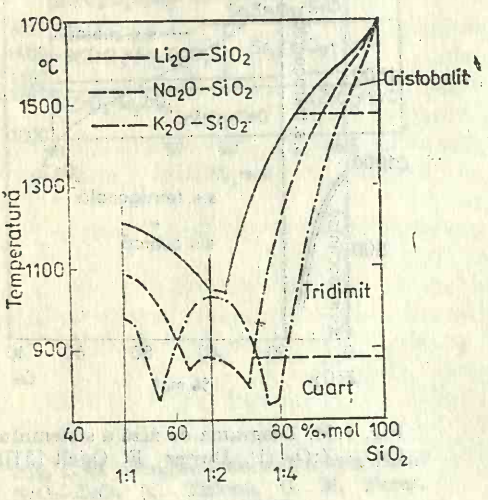


Fig. I.57. Curbele de liquidus din sistemele $Me^I_2O-SiO_2$ (Me^I = Li, Na, K) ([97] p. 129).

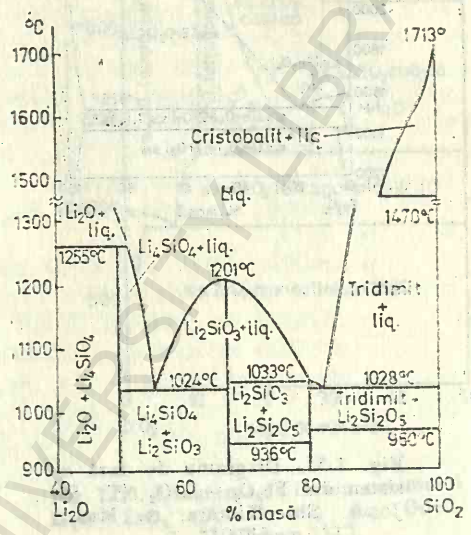


Fig. I.58. Diagrama de fază a sistemului Li_2O-SiO_2 (F. C. Kracek [109]).

Comportarea diferită a silicaților de litiu față de ceilalți silicați alcalini a determinat și direcții distincte de utilizare. Dacă cei din urmă constituie baza pentru elaborarea sticlelor solubile, stabilitatea hidrolitică ridicată a sticlelor cu litiu a permis utilizarea acestora pentru confecționarea de electrozi de sticlă pentru pH-uri > 10.

Ca subsistem al sistemului $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3$, sistemul Li_2O-SiO_2 prezintă de asemenea interes la obținerea unor vitroceramuri și produse ceramice cu coeficient de dilatație foarte mic.

6.1.1. Sistemul Li_2O-SiO_2

În sistemul Li_2O-SiO_2 s-au pus în evidență următorii compuși: ortosilicatul — $Li_4SiO_4(2Li_2O \cdot SiO_2)$, metasilicatul — $Li_2SiO_3(Li_2O \cdot SiO_2)$ și disilicatul — $Li_2Si_2O_5(Li_2O \cdot 2SiO_2)$.

Diagrama de faze a sistemului (fig. I.58) relevă compușii menționați (alături de modificările polimorfe ale SiO_2), dintre care doar metasilicatul se topește congruent.

Proprietățile mai importante ale principalelor faze cristaline din acest sistem sînt prezentate în tabelul I.22.

Alături de fazele prezentate se mai cunoaște o varietate de metasilicat care cristalizează în sistemul tetragonal (N_g—1,611, N_p—1,591). De asemeni prin ATD

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul Li_2O-SiO_2

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2Li_2O \cdot SiO_2$	1255 → Li_2O + topitură	2,39	pseudohexagonal	sferolitic	1,614		1,602	5,35 3,97 2,66 2,59
$Li_2O \cdot SiO_2$	1201 → topitură	2,48	rombic pseudohexagonal	prisme	1,67	1,65	1,65	5,32 4,70 2,72 1,57
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	1033 → LS + topitură	2,454	rombic	plăcuțe	1,558	1,550	1,547	7,32 3,75 3,67 1,98

și pentru disilicat se pune în evidență la aprox. 936°C un efect termic care se atribuie unor transformări polimorfe (fig. I.59).

6.1.2. *Sistemul Na_2O-SiO_2*

Cu toate că sistemul Na_2O-SiO_2 a fost cercetat amănunțit încă din 1930 (F. C. Kracek), complexitatea echilibrelor fazale nu se poate considera încă nici în prezent pe deplin elucidată. Diagrama de faze (fig. I.60) cu cea mai largă răspîn-

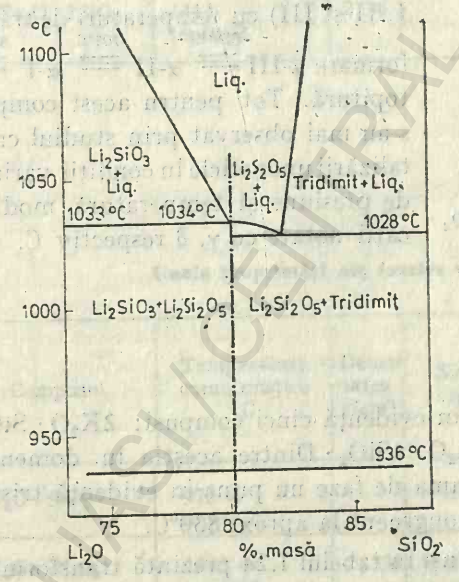


Fig. I.59. Diagrama de fază parțială a sistemului Li_2O-SiO_2 cu transformarea polimorfă a disilicatului (F. C. Kracek [109]).

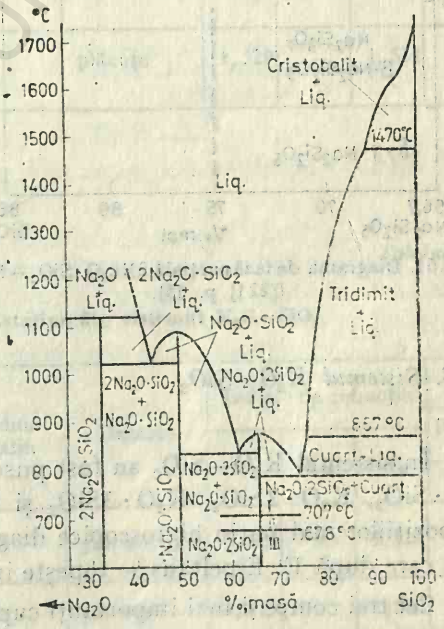


Fig. I.60. Diagrama de fază a sistemului Na_2O-SiO_2 (F. C. Kracek [114]).

dire astăzi pune în evidență un număr de trei silicați de sodiu definiți: $2Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$.

Cercetarea mai detaliată a domeniului bogat în SiO_2 a pus în evidență și un trisilicat, $Na_2O \cdot 3SiO_2$, stabil pînă la aprox. 665°C, care la această temperatură se descompune în SiO_2 și compusul $2Na_2O \cdot 8SiO_2$ (fig. I.61).

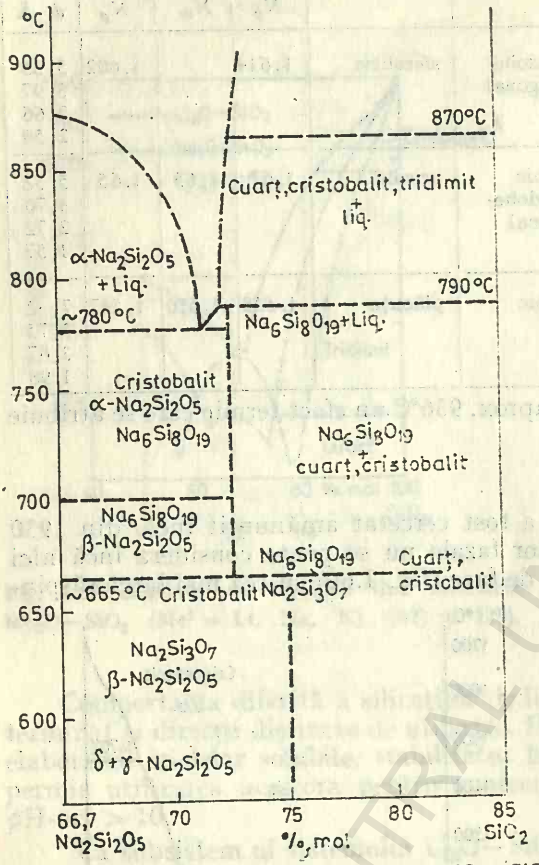


Fig. I.61. Diagrama de fază parțială $2Na_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ ([221] p. 15).

În literatură este descrisă și o combinație corespunzînd unui pirosilicat de sodiu: $3Na_2O \cdot 2SiO_2$.

Proprietățile principale ale fazelor cristaline amintite sînt prezentate în tabelul I.23.

Controversele principale referitoare la echilibrele de faze din acest sistem se referă la numărul și transformările modificațiilor polimorfe ale acestor compuși. În tabelul I.23 au fost cuprinse doar modificațiile acceptate de mai mulți autori.

Astfel diagrama din figura I.60 marchează trei modificații pentru $Na_2O \cdot 2SiO_2$. După I. Williamson și F. A. Glasser pentru α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$ există trei modificații (notate cu I, II și III) cu temperaturi de transformare $\alpha\text{-III} \overset{678°C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-II} \overset{707°C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-I} \overset{874°C}{\rightleftharpoons}$ topitură. Tot pentru acest compus s-au mai observat prin studiul cristalizării unor sticle în condiții variate de presiune și temperatură modificații notate cu γ, δ respectiv C.

6.1.3. Sistemul K_2O—SiO_2

În sistemul K_2O—SiO_2 au fost puse în evidență cinci compuși: $2K_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot 2SiO_2$, $K_2O \cdot 3SiO_2$ și $K_2O \cdot 4SiO_2$. Dintre aceștia în domeniul compozițiilor mai puțin higroscopice diagrama de faze nu pune în evidență trisilicatul care după E. Eipeltaus se topește incongruent la aprox. 830°C.

Cei trei compuși mai importanți cuprinși în tabelul I.24 prezintă transformări polimorfe care nu sînt redate în diagrama de faze a sistemului (fig. I.62). Temperaturile de transformare între cele 3 modificații (γ, β, α) ale $K_2O \cdot SiO_2$ și $K_2O \cdot 2SiO_2$ sînt 710 și 760 °C respectiv 240 ÷ 250 și 560 °C.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemele Na_2O-SiO_2

Compusul	Temperaturi caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	*d*, Å
$Na_2O \cdot 3SiO_2$	metastabil	2,467		acicular		1,501		
$3Na_2O \cdot 8SiO_2$	808 → cuarț + topitură	2,48	monoclinic	acicular		1,503		
α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$	874 → topitură		rombic	plăcuțe aciculare	1,508	1,505	1,497	
β-$Na_2O \cdot 2SiO_2$	710 → α-N_2S		monoclinic	prisme	1,515	1,510	1,500	
$Na_2O \cdot SiO_2$	1089 → topitură	2,685	rombic	acicular	1,528	1,520	1,513	3,04 2,40 2,57
α-$2Na_2O \cdot SiO_2$	1020 → Na_2O + topitură		mono- sau triclinic	plăcuțe	1,537		1,524	
β-$2Na_2O \cdot SiO_2$	960 → α-N_2S	2,5	cubic			1,536		
$3Na_2O \cdot 2SiO_2$	1115 topitură	2,96		plăcuțe	1,529		1,524	

Tabelul I. 24

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul K_2O-SiO_2

Compusul	Temperaturi caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	*d*, Å
$K_2O \cdot SiO_2$	976 → topitură		rombic	granule	1,528		1,520	
$K_2O \cdot 2SiO_2$	1045 → topitură	2,538	rombic	plăcuțe	1,513		1,503	
$K_2O \cdot 4SiO_2$	770 → topitură	2,335	monoclinic	plăcuțe duble	1,482		1,477	

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tetrasilicatul prezintă o transformare enantiotropă la 592 °C ($\beta \rightarrow \alpha$) foarte asemănătoare cu cea a cuarțului. La presiuni ridicate (fig. I.63) acesta se descompune în $K_2O \cdot 2SiO_2$ și SiO_2.

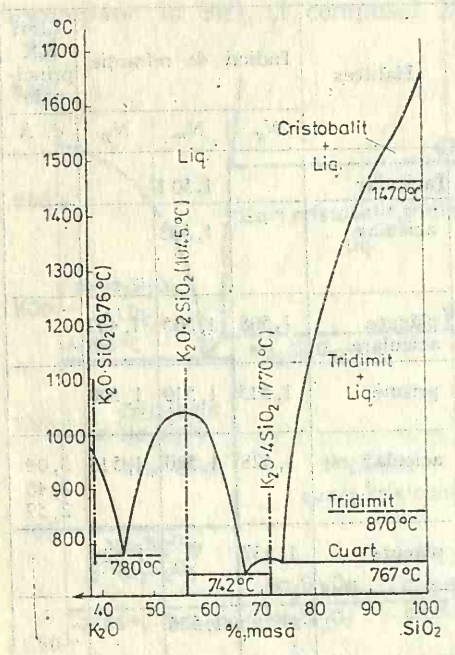


Fig. I.62. Diagrama de fază a sistemului $K_2O - SiO_2$ (F. C. Kracek, N. L. Bowen, G. W. Morey [116]).

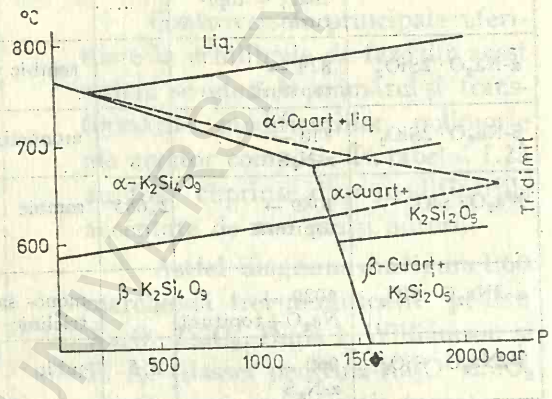


Fig. I.63. Influența temperaturii și presiunii asupra domeniului de stabilitate a β (α)-$K_2O \cdot 4SiO_2$ (R. W. Goranson, F. C. Kracek [85]).

6.2. *Silicații metalelor din grupa a II-a*

Grupa a II-a a sistemului periodic, prin proprietățile principale ale elementelor, poate fi subîmpărțită în 2 categorii; prima — cuprinzînd doar Be, iar cea de a doua elementele alcalino-pămîntoase în care includem și Mg. Această grupare se justifică în special în chimia oxidică întrucît toți oxizii cu excepția BeO cristalizează în sistemul cubic după tipul NaCl (vezi tabelul I. 3). Poziția singulară a beriliului manifestată prin coordinanța 4 față de oxigen (oxidul este de tipul wurtzit) se reflectă și în compușii săi cu SiO_2. Astfel se cunoaște un singur silicat de beriliu: Be_2SiO_4 (fenacit), spre deosebire de numeroasele faze cristaline din sistemele binare ale oxizilor alcalino-pămîntoși.

6.2.1. *Sistemul BeO—SiO_2*

După cum rezultă din diagrama de faze a sistemului (fig. I.64), acesta se caracterizează printr-un singur punct invariant (eutecticul cu temperatura de 1670 °C) și prin existența unui compus incongruent în fază solidă (fenacitul) care la 1560 °C se descompune în BeO și SiO_2. Proprietățile mai importante ale $2BeO \cdot SiO_2$ sînt prezentate în tabelul I.25.

Proprietățile fenacitului $2BeO \cdot SiO_2$

Compusul	Temperaturi caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2BeO \cdot SiO_2$	1560 → $BeO + SiO_2$	3,0	trigonal	prisme	1,668		1,654	6,24 3,66 3,12 2,52

Datorită refractarității dielectrice a ortosilicatului de beriliu, sistemul prezintă interes la fabricarea unor mase electroceramice iar compusul ca atare și-a găsit utilizări ca luminofor.

6.2.2. Sistemul $MgO—SiO_2$

Sistemul $MgO—SiO_2$ este considerabil mai complex decît cel al SiO_2 cu BeO datorită existenței a doi compuși, $2MgO \cdot SiO_2$ și $MgO \cdot SiO_2$, și mai ales transformărilor polimorfe ale metasilicatului.

Diagrama de faze (fig. I.65) relevă o refractaritate ridicată a tuturor compozițiilor din acest sistem și mai ales a acelora din subsistemul $MgO—Mg_2SiO_4$, motiv pentru care ele prezintă interes pentru industria materialelor ceramice, în special a celor refractare.

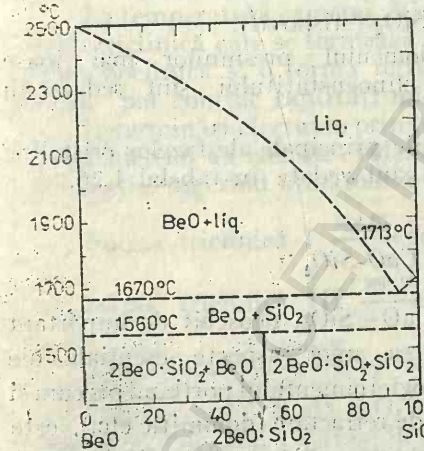


Fig. I.64. Diagrama de faze a sistemului $BeO—SiO_2$ (R. A. Morgan, F. A. Hummel [140]).

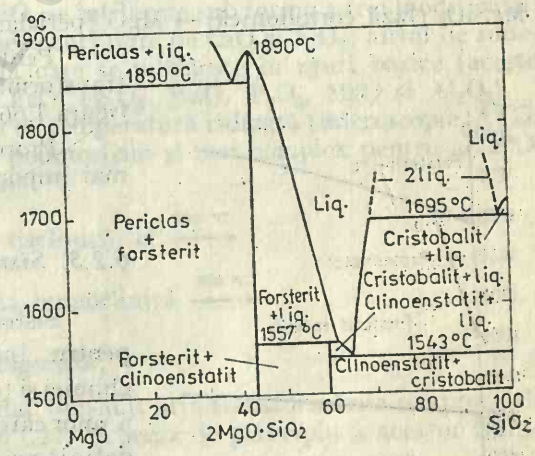
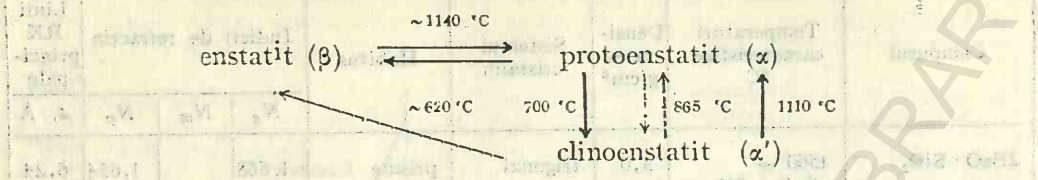


Fig. I.65. Diagrama de faze a sistemului $MgO—SiO_2$ (N. L. Bowen, O.A. Anderson [30]).

O caracteristică a sistemului care se regăsește în aproape toate sistemele $MeO—SiO_2$ este existența unui larg domeniu de nemiscibilitate în fază lichidă pentru compozițiile mai bogate în SiO_2.

Metasilicatul de magneziu prezintă trei modificații polimorfe: enstatit (β), protoenstatit (α) și clinoenstatit (α'). Transformarea reciprocă a acestora se realizează conform schemei:



Referitor la această schemă (stabilită în mare de W. F. Forster) trebuie remarcat că temperaturile de transformare nu sînt acceptate unanim. Pentru transformarea $\beta \rightleftharpoons \alpha$ temperaturile variază între 1042 și 1190 °C, iar pentru $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ între 700 și 1110°C. Aceste diferențe se datoresc probabil luării în considerare a unor temperaturi de transformare enantiotrope chiar dacă sistemul se află într-o stare metastabilă (cum este transformarea $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ la 860 °C), respectiv a unor transformări ce decurg monotrop, chiar dacă nu total, cum este transformarea $\alpha \xrightarrow{700°\,C} \alpha'$ (care are loc la răcirea maselor steatitice arse).

La presiuni ridicate compoziția fazală a sistemului precum și transformările reciproce cresc în complexitate. Schematic aceste transformări pot fi redate după A. E. Ringwood prin următoarele faze succesive:

$$2MgSiO_3 \text{ (enstatit)} \xrightarrow[135\ Kbar]{1200\,^\circ C} Mg_2SiO_4 \text{ (forsterit)} + SiO_2 \text{ (stishovit)}$$

$$Mg_2SiO_4 \text{ (forsterit)} \xrightarrow[175\ Kbar]{1500\,^\circ C} Mg_2SiO_4 \text{ (fază spinelică)}$$

$$Mg_2SiO_4 \text{ (fază spinelică)} \rightarrow MgO \text{ (periclaz)} + MgSiO_3 \text{ (fază corindonică)}$$

$$MgSiO_3 \text{ (fază corindonică)} \rightarrow MgO \text{ (periclaz)} + SiO_2 \text{ (stishovit)}.$$

Pentru domeniul presiunilor mai joase transformările clinoenstatitului sînt redate în figura I.66.

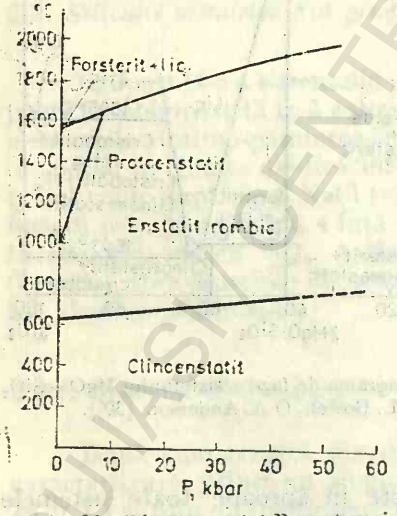


Fig. I.66. Diagrama $t-P$ pentru sistemul $MgSiO_3$ (F. R. Boyd, J. L. England [39]).

Proprietățile principale ale fazelor cristaline mai importante sînt redate în tabelul I.26.

6.2.3. Sistemul CaO-SiO₂

Sistemul $CaO-SiO_2$, deosebit de important pentru înțelegerea unor aspecte esențiale ale chimiei și tehnologiei cimentului portland precum și a unor categorii de refractare (dolomitic etc.), este definit prin existența a patru compuși care prin incongruență respectiv polimorfism determină relativ echilibru fazal deosebit de complexe. Această complexitate se datorește în bună măsură suprapunerii factorilor termodinamici și cinetici.

Fazele cristaline principale ale sistemului sînt prezentate în tabelul I.27.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $MgO-SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea $10^3 \cdot kg/m^3$	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2MgO \cdot SiO_2$ forsterit	1890 → topitură	3,216	rombic	prisme granule	1,669	1,651	1,636	2,46 1,75 3,89
α-$MgO \cdot SiO_2$ protoenstatit	1557 → M_2S+topitură	3,10	monoclinic	granule prismatice	1,611	1,604	1,602	3,16 1,96 1,49
α'-$MgO \cdot SiO_2$ clinoenstatit	1100 → α-MS	3,19	monoclinic	granule	1,660	1,654	1,651	2,87 2,97 1,60
β-$MgO \cdot SiO_2$ esntatit	1140 → α-MS	3,175	rombic	fibros	1,658	1,653	1,650	3,17 2,87 2,49

$3CaO \cdot SiO_2$ este un compus incongruent în fază solidă care se descompune la temperaturi mai mici de 1250 °C în C_2S și CaO. Viteza de descompunere a C_3S pur este maximă în jur de 1175 °C micșorîndu-se pînă la zero cu scăderea temperaturii. Prezența unor sulfați sau fluoruri accelerează descompunerea în intervalul 1250—1100 °C. Prezența C_3S în clincherul de ciment portland se explică prin stabilizarea sa ca urmare a unei adiții izomorfe de Mg^{2+} și Al^{3+}, fază cunoscută sub denumirea de alit — formulat uneori ca: $3[(Ca_{1-x-y}, Mg_x, Al_y)O] \cdot (Si_{1-3y}, Al_{3y})\ O_2$.

La temperatura camerei, $3CaO \cdot SiO_2$ se întîlnește sub forma a trei modificații: o fază triclinică care se formează în amestecuri pure de CaO și SiO_2; alitul de simetrie monoclinică și o formă tetragonală care se întîlnește în zguri bazice (aceste cristale pot conține cantități mici de FeO, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, MgO și Al_2O_3).

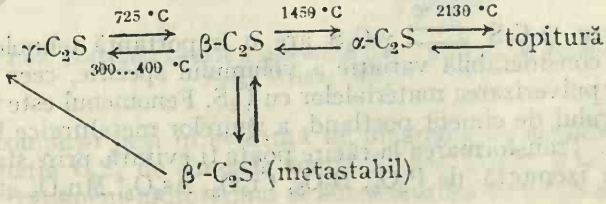
Determinări efectuate prin tehnici de temperatură ridicată (microscopie, ATD, difractometrie) au scos în evidență un polimorfism și mai complex pentru această combinație, sugerînd următoarea schemă:

Forma triclinică I $\xrightarrow{620\ °C}$ forma triclinică II $\xrightarrow{920\ °C}$

forma triclinică III $\xrightarrow{980\ °C}$ forma monoclinică $\xrightarrow{990\ °C}$

forma rombică $\xrightarrow{1050\ °C}$ forma hexagonală.

Polimorfismul $2CaO \cdot SiO_2$ este redat obișnuit prin transformările reciproce ale celor patru varietăți cuprinse în tabelul I.27. Schema de principiu a acestor transformări este următoarea:



Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $CaO—SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale, Å
					N_g	N_m	N_p	
$3CaO \cdot SiO_2$	2070 CaO + topitură	3,224	hexagonal	granule	1,722		1,717	3,86 2,76 2,74 2,59
α-$2CaO \cdot SiO_2$	2130 → topitură	3,27	hexagonal	prisme	1,738		1,724	2,76 2,68 2,37
β-$2CaO \cdot SiO_2$	1436 → α-C_2S	3,40	rombic pseudohexagonal	granule	1,732	1,716	1,712	3,81 2,73 2,66 2,26
β'-$2CaO \cdot SiO_2$	~675 → β-C_2S	3,28	monoclinic	prisme	1,736	1,726	1,717	1,90 2,80 2,78 2,74
γ-$2CaO \cdot SiO_2$	750 → β-C_2S	2,97	rombic	prisme	1,654	1,645	1,642	5,62 3,01 2,73 1,91
$3CaO \cdot 2SiO_2$	1464 α-C_2S + topitură	2,96	monoclinic	granule	1,650	1,645	1,641	6,4 3,18 3,02 2,72
α-$CaO \cdot SiO_2$	1544 → topitură	2,92	triclinic pseudohexagonal	plăcuțe	1,654	1,611	1,610	5,87 3,20 2,97 1,86
β-$CaO \cdot SiO_2$	1126 → α-CS	2,88	triclinic	acicular	1,631	1,629	1,616	7,7 3,83 3,60 2,97
β'-$CaO \cdot SiO_2$	monotrop	2,913	monoclinic	prisme	1,633	1,631	1,620	7,7 3,83 3,52 2,97

Transformarea β-$C_2S \xrightleftharpoons{725\ °C} \gamma$-$C_2S$ are o importanță tehnologică deosebită. Ea decurge cu o considerabilă variație a volumului specific, ceea ce are ca efect fisurarea sau chiar pulverizarea materialelor cu C_2S. Fenomenul este frecvent întîlnit la răcirea clincherului de ciment portland, a zgurelor metalurgice bazice, a refractarelor dolomitice. Transformarea la răcire poate fi evitată prin stabilizarea formei β-C_2S prin adiție izomorfă de P_2O_5, B_2O_3, Cr_2O_3, As_2O_5, Mn_2O_3 etc.

Diferitele varietăți compoziționale ale β-C_2S stabilizat reprezintă componente mineralogice importante ale clincherelor de ciment portland cunoscute sub denumirea de belit cu proprietăți de întărire hidraulică (spre deosebire de γ-C_2S).

Disilicatul tricalcic (C_3S_2) prezintă de asemeni, ca polimorfism, cele două modificații rankinit — monoclinic și kilchoanit — rombic găsindu-se și în natură. Kilchoanitul tratat termic la 1000 °C timp de 10 ore se transformă integral în rankinit, ceea ce arată că aceasta este modificația de temperatură joasă. Rankinitul se găsește în diferite zguri metalurgice, nu prezintă însă o activitate hidraulică.

Metasilicatul de calciu (CS) prezintă 3 modificații din care două de temperatură joasă (β, β'), denumite wollastonit respectiv parawollastonit, și una de temperatură ridicată (α)-pseudowollastonit (denumită uneori și ciclowollastonit). Modificația de temperatură ridicată apare metastabilă și la temperaturi joase. Modificațiile β și α apar și în natură, wollastonitul fiind o importantă materie primă ceramică de mare perspectivă.

Relațiile de echilibru fazal între compușii și fazele cristaline descrise sînt prezentate în figura I.67.

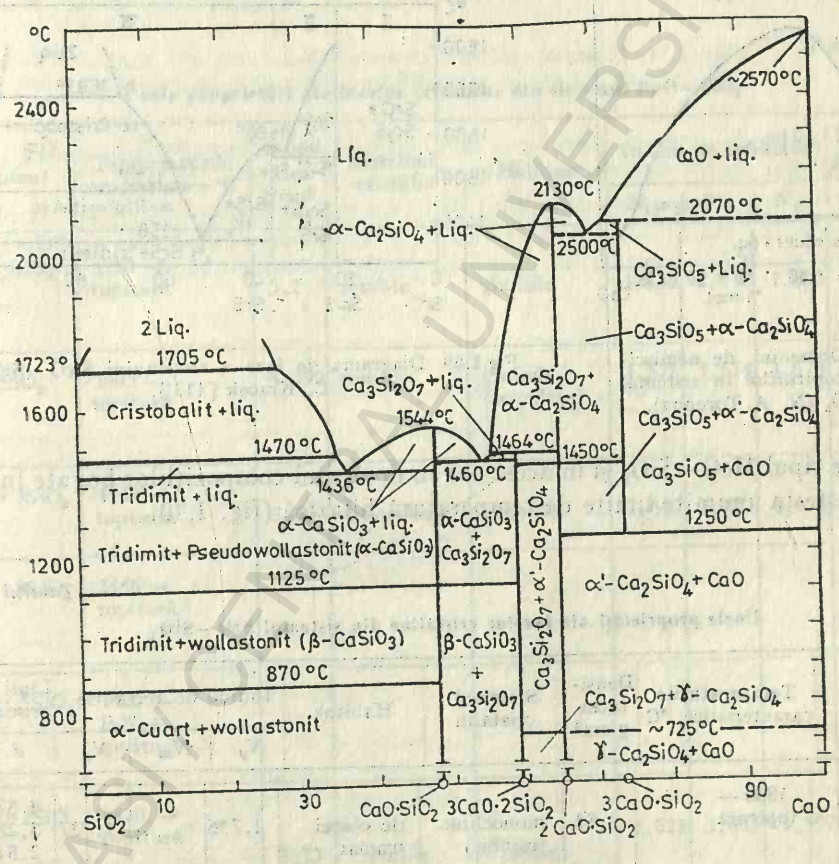


Fig. I.67. Diagrama de faze a sistemului CaO—SiO_2 (G. A. Rankin, F. E. Wright [167]).

Alături de compușii puși în evidență de diagrama de echilibru mai este cunoscută și combinația C_8S_5 de simetrie rombică ($a = 11{,}45$; $b = 5{,}09$; $c = 28{,}8$) care rezultă prin tratament hidrotermal al amestecurilor de γ-C_2S și cuarț.

În legătură cu topiturile din sistemul $CaO—SiO_2$ sînt interesant de remarcat unele date care pun în evidență o compoziție complexă: molecule de Ca_2SiO_4 și $Ca_3Si_3O_9$, ioni de calciu și grupări anionice. De asemenea este de remarcat zona de nemiscibilitate a topiturilor într-un domeniu relativ larg de compoziții bogate în SiO_2 precizată în figura I.68.

6.2.4. *Sistemul $SrO—SiO_2$*

Diagrama de echilibru a sistemului $SiO—SiO_2$ (fig. I.69) pune în evidență doi silicați de stronțiu: $2SrO \cdot SiO_2$ și $SiO \cdot SiO_2$ (tabelul I.28). Asemănător cu alte

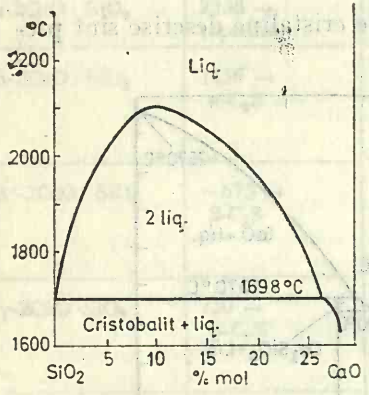


Fig. I.68. Domeniul de nemiscibilitate al topiturilor în sistemul $CaO—SiO_2$ (N. A. Toropov).

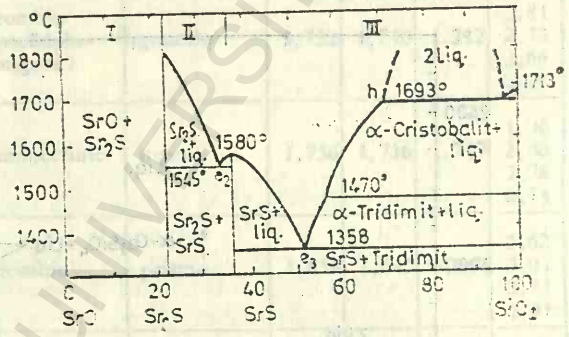


Fig.I.69. Diagrama de faze a sistemului $SrO—SiO_2$ (F. C. Kracek [113]).

sisteme de tipul $MeO—SiO_2$ și în acest caz în domeniul compozițiilor bogate în SiO_2 topitura este în anumite limite de temperatură bifazică (fig. I.70).

Tabelul I. 28

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $SrO—SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice, °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2SrO \cdot SiO_2$	1800 → topitură	3,84	monoclinic (rombic)	de obicei maclat	1,756		1,727	4,87 3,28 2,81 2,29
$SrO \cdot SiO_2$	1580 → topitură	3,65	hexagonal	plăcuțe	1,637		1,599	5,07 3,57 2,92 2,07

Compusul analog silicatului tricalcic nu apare în diagramă dar poate fi sintetizat prin reacție în stare solidă.

6.2.5. *Sistemul $BaO—SiO_2$*

Sistemul $BaO—SiO_2$ prezintă un interes particular datorită bogăției în compuși definiți dintre care $Ba_2Si_3O_8$ prezintă o structură cristalină fără analogie la alți silicați alcalini sau alcalino-teroși. De asemenea este important pentru tehnologia unor sticle optice respectiv termostabile și pentru unele produse de ceramică specială.

În sistem sînt identificați șase compuși cristalini ale căror proprietăți principale sînt redate în tabelul I.29.

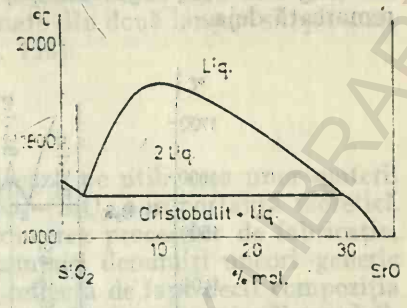


Fig. I. 70. Domeniul de nemiscibilitate al topiturilor în sistemul $SrO—SiO_2$ (R. I. Olșanschii [149]).

Tabelul I. 29

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $BaO—SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2BaO \cdot SiO_2$	1750 → topitură	5,2	rombic	granule	1,830	1,810	1,800	4,23 2,95 2,91 2,03
$BaO \cdot SiO_2$	1605 → topitură	4,399	rombic	granule (aciculare)	1,678	1,674	1,673	5,19 3,73 3,42 3,36
$2BaO \cdot 3SiO_2$	1447 → topitură	3,93	monoclinic	granule	1,645	1,625	1,620	3,75 3,67 2,23
$5BaO \cdot 8SiO_2$	1446 → topitură							6,85 3,80 3,74 3,26
$3BaO \cdot 5SiO_2$	1423 → B_5S_8 + topitură							6,79 3,85 3,78 3,25
α-$BaO \cdot 2SiO_2$	1420 → topitură	3,73	rombic	plăcuțe	1,621	1,612	1,597	6,9 4,05 3,17 2,22
β-$BaO \cdot 2SiO_2$	1350 → β-BS_2		rombic bipiramidal		1,625	1,617	1,598	6,8 4 3,32 3,09

BCUAIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diagramele mai vechi (fig. I.71) nu cuprind decît patru compuși (BS_2, B_2S_3, BS și B_2S) a căror existență este acceptată unanim. Alura curbei liquidus în domeniul bogat în SiO_2 sugerează și pentru acest sistem nemiscibilitatea în fază lichidă, remarcată deja.

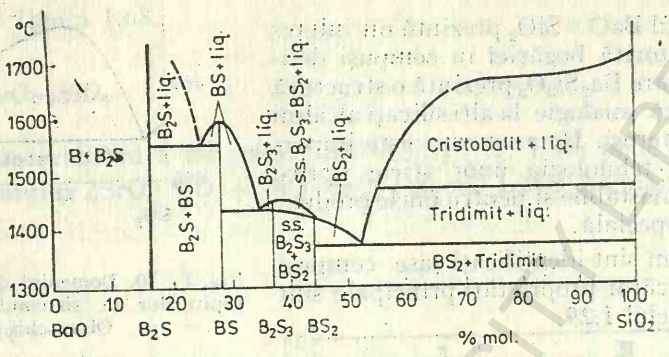


Fig. I.71. Diagrama de faze a sistemului $BaO-SiO_2$ (P. Eskola [58]).

Echilibrele de fază, ținîndu-se cont și de cei doi compuși (B_5S_8 și B_2S_5) puși în evidență mai recent sînt redate în figura I.72.

Referitor la structura silicaților de bariu este important de remarcat că în trei dintre aceștia: $BaO \cdot SiO_2$, β-$BaO \cdot 2SiO_2$ (mineralul: sambornit) și $2BaO \cdot 3SiO_2$ există macroanioni formați de grupările $[SiO_4]$, unidimensionali de tip lanț (BS),

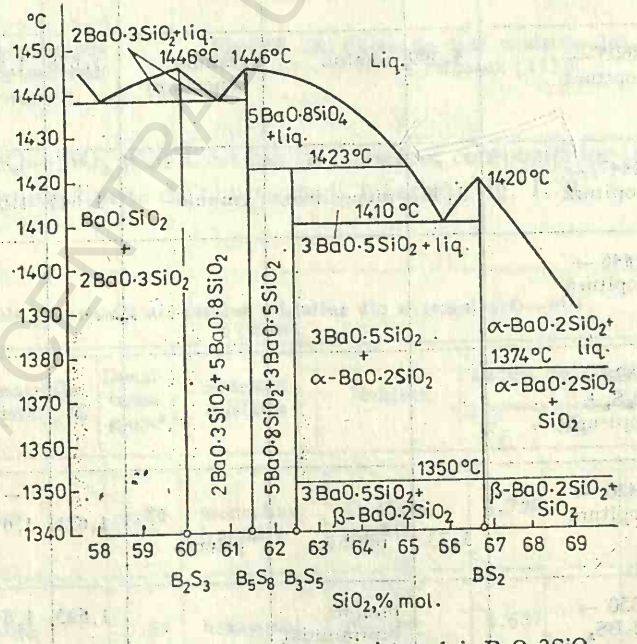


Fig. I.72. Diagrama de faze a sistemului $BaO \cdot 2SiO_2-2BaO \cdot 3SiO_2$ (R. S. Roth, E. M. Levin [221] p. 52).

bandă (B_2S_3) și bidimensional stratificat (BS_2). Particularitatea structurală remarcată mai sus pentru B_2S_3 constă în existența a unor benzi alcătuite din trei lanțuri simple, spre deosebire de cele obișnuite formate din două lanțuri simple cum este cazul de exemplu la amfiboli (vezi vol.I, pag. 138).

6.3. *Sistemul Al_2O_3—SiO_2*

Varietatea tehnologiilor ceramice care se bazează pe utilizarea unor materii prime argiloase conferă cunoașterii sistemului Al_2O_3—SiO_3 o importanță teoretică și practică excepțională în fundamentarea și conducerea proceselor de fabricație.

În cadrul sistemului se cunosc mai mulți compuși denumiți uneori generic silicați de aluminiu anhidri. Această denumire nu reflectă de fapt decît compoziția oxidică globală și nu are nici o fundamentare structurală (cu excepția distenului). Cei patru compuși cristalini din sistem (existenți și în natură) sînt prezentați în tabelul I.30.

Tabelul I. 30

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul Al_2O_3—SiO_2

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullit)	1850 → topitură	3	rombic	acicular	1,654	1,644	1,642	3,42 3,39 2,21 5,41
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ silimanit	1500 → mullit	3,23—3,25	rombic	cristale prismatice alungite	1,677	1,658	1,657	3,38 2,54 2,18
andaluzit	1350→ mullit	3,1—3,2	rombic	„-	1,639	1,632	1,629	4,53 2,17 1,46
disten	1200→ mullit	~3,6	triclinic	plăcuțe	1,728	1,722	1,713	1,95 1,38 3,33

Structura silicaților de aluminiu dezvăluie o varietate remarcabilă a coordinanței Al^{3+} în rețelele cristaline.

Din tabelul I.31 se vede că în compușii 1:1 din acest sistem Al^{3+} apare coordinat cu 4,5 și 6 ioni de oxigen. Structura compușilor mai bogați în aluminiu ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$—$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) se caracterizează prin coexistența celor trei cifre de coordinare.

Diagrama sistemului în multiplele sale variante (fig. I.73) arată că în condiții normale de presiune în sistem nu se formează decît mullit.

Diferențele principale între aceste variante se referă la topirea congruentă, respectiv incongruentă a mullitului, domeniul de omogenitate a fazei mullitice și poziția eutecticului dintre corindon și faza mullitică.

Pe baza unor date mai recente se poate considera stabilit că mullitul se topește congruent (temperaturile de topire date fiind cuprinse între 1850 și 1934 °C).

Poziția eutecticului amintit corespunde la 78—79% greutate Al_2O_3, temperatura indicată variază însă de asemeni în limite largi (1840—1912 °C).

În ceea ce privește domeniul de omogenitate a fazei mullitice se poate considera acceptat faptul că formarea de soluții solide nu are loc decît în domeniul mai bogat

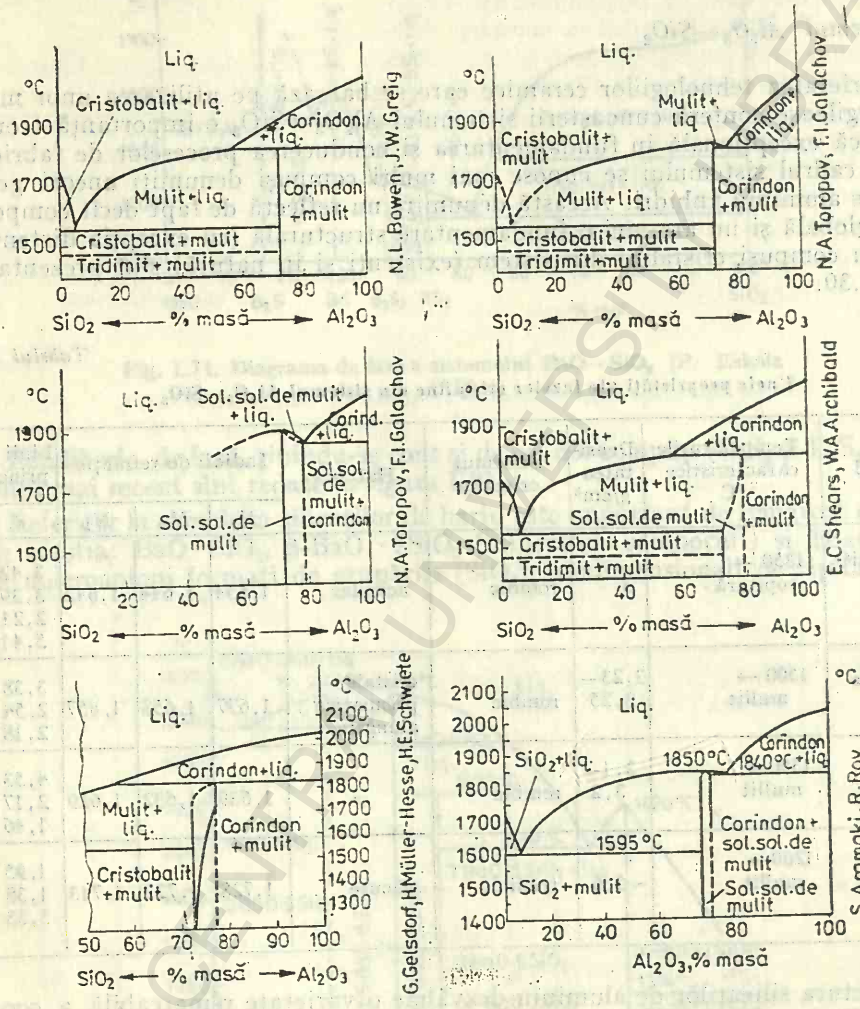


Fig. I.73. Diagrama de fază a sistemului $Al_2O_3-SiO_2$ ([31], [228], [79], [227], [201], [10]).

în Al_2O_3 decît cel corespunzător raportului $3:2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Limita maximă de adiție pentru Al_2O_3 corespunde unui raport $2:1 = Al_2O_3:SiO_2$. Diferențele de date între diverși autori asupra temperaturilor caracteristice ale sistemului, precum și asupra însăși existenței unor soluții solide mullitice se datoresc în bună măsură tratamentelor termice diferite (viteze de încălzire) utilizate de diferiți cercetători. În sisteme ca cele discutate, rezultatele obținute în condiții de neechilibru termodinamic (timp finit) este firesc să fie determinate și de factori cinetici.

Coordinarea Al^{3+} în structura silicaților de aluminiu: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$

Compusul	Grupările structurale cu numărul de coordinație (în %)		
	4	5	6
Disten	—	—	100 %
Andaluzit	—	50 %	50 %
Silimanit	50 %	—	50 %

Coexistența fazelor cuprinse în tabelul I.31 nu se poate realiza decît în condiții de presiune ridicată. Diagramele elaborate pe baza unor determinări experimentale parțiale respectiv pe baza unor calcule termodinamice trebuiesc considerate doar orientative. Dintre numeroasele diagrame de acest gen cea redată în figura I.74 relevă faptul stabilit cu siguranță că așa cum în sisteme de presiune joase singura fază stabilită este mullitul, la presiuni ridicate singurul silicat de aluminiu stabil este distenul (fig. I.75).

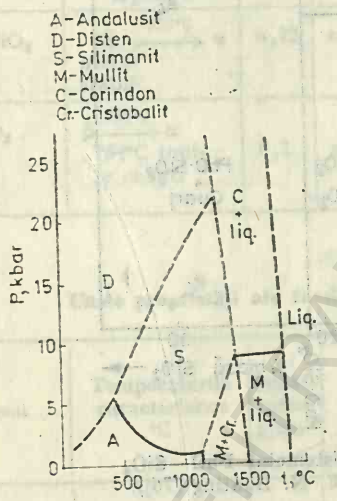


Fig. I.74. Diagrama de stare temperatură — presiune pentru Al_2SiO_5 (A. S. Berejnoi, [22] p. 150).

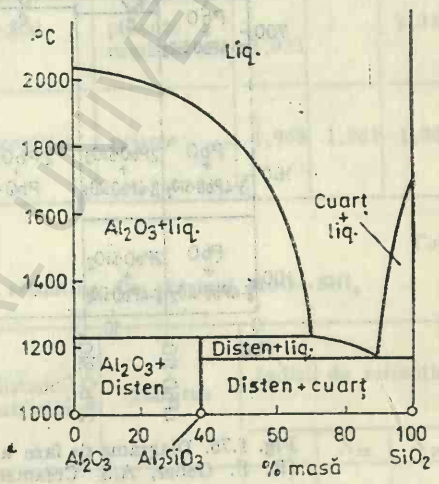


Fig. I.75. Diagrama de faze a sistemului Al_2O_3—SiO_2 la o presiune de 25,2 kbar (R. C. De Vries [241]).

6.4. Sistemul PbO—SiO_2

Diagrama de echilibru a sistemului PbO—SiO_2 prezentată cel mai frecvent în literatura de specialitate (fig. I.76) pune în evidență trei silicați de plumb: $4PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot SiO_2$ și $PbO \cdot SiO_2$, dintre care primul cu trei modificații polimorfe.

Alături de aceste faze cristaline mai este cunoscută combinația $3PbO \cdot 2SiO_2$ care apare și în natură, mineralul fiind denumit barysilit. Absența compusului respectiv pe diagramă se explică prin aceea că el este instabil, prezentînd doar un domeniu de temperatură foarte îngust de stabilitate situat în apropierea punctului de topire.

Datele mai recente pun în evidență polimorfismul și al celorlalte combinații stabile în sistemul $PbO—SiO_2$. Astfel compusul $2PbO \cdot SiO_2$ prezintă o transformare polimorfă la 620 °C iar compusul $PbO \cdot SiO_2$ la 585 °C.

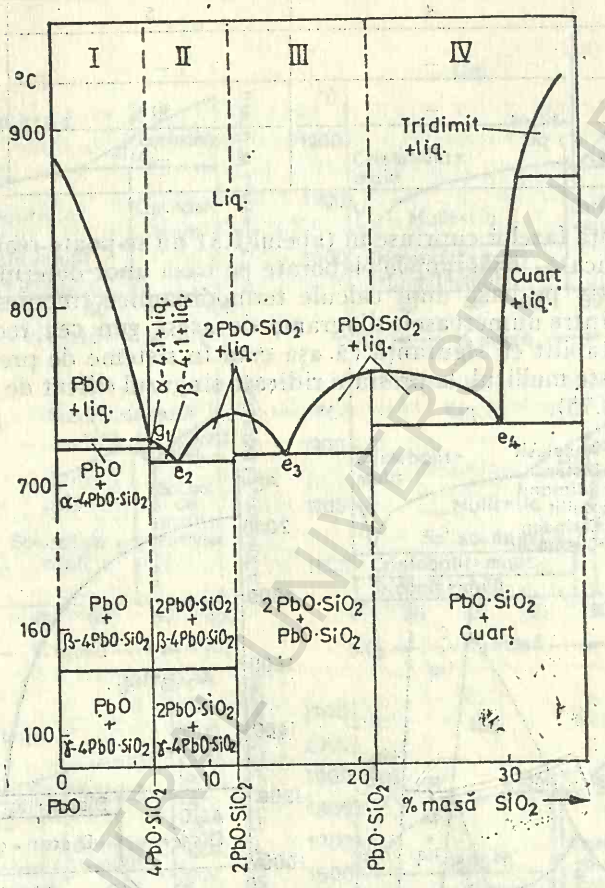


Fig. I.76. Diagrama de faze a sistemului $PbO—SiO_2$ (R. F. Geller, A.S. Creamer, E. N. Bunting [76]).

Sistemul prezintă un interes deosebit pentru chimia și tehnologia sticlelor plumbice. Este de remarcat că toți compușii semnalați se pot obține și în stare vitroasă. Cercetarea proprietăților sticlelor binare din acest sistem semnalează și formarea bisilicatului: $PbO \cdot 2SiO_2$ a cărei existență în stare cristalină nu a fost confirmată.

În tabelul I.32 sînt prezentate proprietățile principale ale compușilor semnalați.

6.5. Sistemul $MnO—SiO_2$

Fazele cristaline din cadrul sistemului $MnO—SiO_2$ existente și în natură sînt: $MnO \cdot SiO_2$ (rodonit) și $2MnO \cdot SiO_2$ (tefroit) (tabelul I. 33).

Tabelul I.32.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $PbO-SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	*d*, Å
α-4PbO · SiO_2	725 → PbO + topitură			plăcuțe	2,38	2,34	2,31	3,10 3,03 1,68
β-4PbO · SiO_2	720 → α-P_4S			granule		~2,34		
γ-4PbO · SiO_2	138 → β-P_4S			granule prismatice		~2,34		3,02 3,13 1,82
2PbO · SiO_2	$\beta \xrightarrow{620°C} \alpha$ 743 → topitură		rombic	prisme	2,18	2,15	2,13	3,21 3,11 2,98
3PbO · $2SiO_2$ barysilit	β metastabil $\xrightarrow{550°C} \alpha$	6,72	trigonal	plăcuțe romboedrice	2,033		2,015	2,94 2,75 3,19
PbO · SiO_2 alamosit	$\beta \xrightarrow{585°C} \alpha$ 764°C topire congr.	6,2	monoclinic	prisme	1,968	1,961	1,947	3,58 3,36 5,82

Tabelul I.33.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $MnO-SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale.
					N_g	N_m	N_p	*d*, Å
2MnO · SiO_2 tefroit	1345 → topitură	4,04	triclinic	prisme	1,739	1,735	1,733	2,56 3,61 2,86
MnO · SiO_2 rodonit	1215 → SiO_2 + topitură	3,716	rombic	tabular	1,820	1,805	1,780	2,77 2,98 2,92

Echilibrele fazale din sistem decurg cu participarea celor două faze doar în condiții reducătoare. În atmosferă obișnuită, ca urmare a tendinței de oxidare a Mn^{2+}, echilibrele se încadrează în sistemul ternar $MnO-Mn_2O_3-SiO_2$ (fig. I.77).

Așa cum rezultă din diagrama de faze, ortosilicatul se topește congruent iar rodonitul cu separare de tridimit. Semnalăm de asemenea domeniul larg de nemiscibilitate al topiturilor bogate în SiO_2, fapt remarcat și la alte sisteme $MeO-SiO_2$.

6.6. *Sistemul $FeO—SiO_2$*

În condiții reducătoare, asemănător cu sistemul $MnO—SiO_2$, echilibrele de fază sînt relativ simple, sistemul punînd în evidență doar ortosilicatul ($2FeO \cdot SiO_2$) cunoscut ca mineral sub denumirea de fayalit, termenul limită al seriei izomorfe a olivinelor (forsterit-fayalit) (fig. I.78).

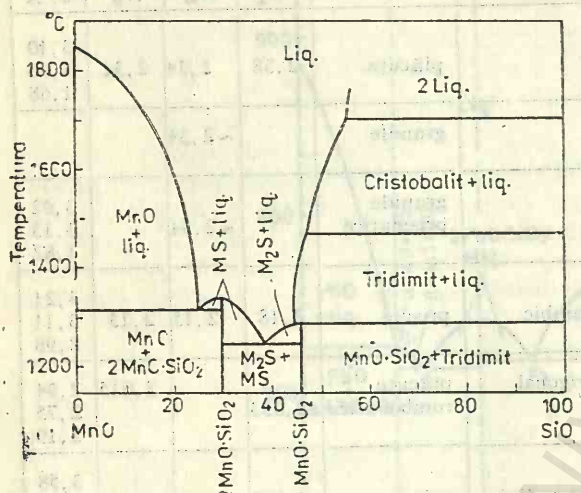


Fig. I.77. Diagrama de faze a sistemului $MnO—SiO_2$ (F. P. Glasser [81]).

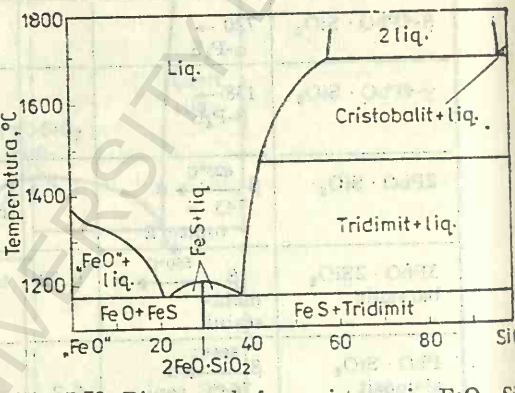


Fig. I.78. Diagrama de faze a sistemuui $FeO—S$ (N. L. Bowen, J. F. Schairer, J. W. Greig [33, 8

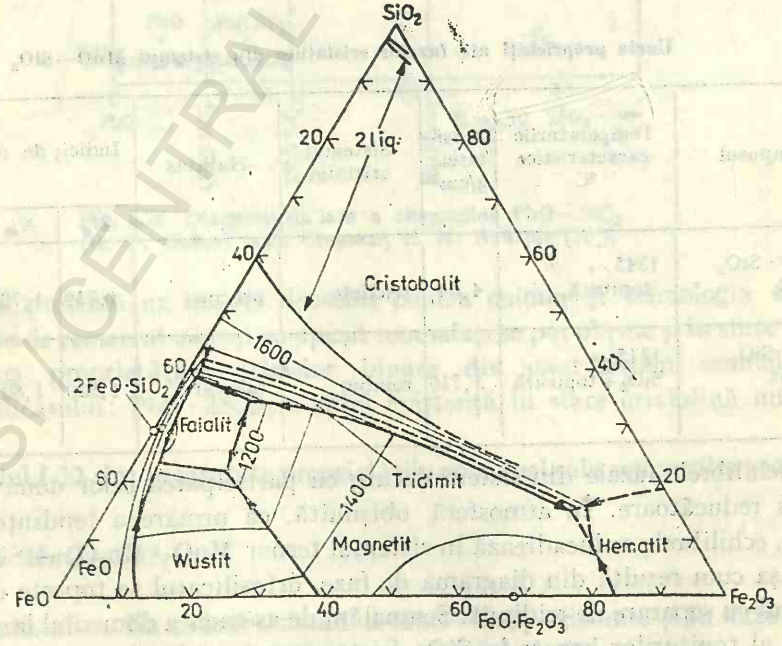


Fig. I.79. Diagrama de faze a sistemului $FeO—Fe_2O_3—SiO_2$ (A. Muan [142]).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La temperaturi ridicate studiul echilibrelor este îngreunat de desfășurarea reacției $3FeO \rightleftharpoons Fe_2O_3 + Fe$. Chiar în condiții puternice reducătoare, la aceste temperaturi echilibrele se încadrează în sistemul ternar $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$ (fig. I.79).

Ambele diagrame relevă acțiunea puternic fondantă a FeO asupra SiO_2, eutecticul coborînd pînă la 1180 °C.

Ortosilicatul prezintă o transformare polimorfă la presiuni ridicate, redată în figura I.80.

Metasilicatul ($FeO \cdot SiO_2$), cunoscut sub denumirea de ferosilit, reprezintă termenul limită al seriei izomorfe a piroxenilor rombici (enstatit-ferosilit). Întîlnit (rar) și în natură, ferosilitul se formează în condiții de presiune ridicată sub forma a 3 modificații polimorfe (clinoferosilit și ortoferosilit — analoage cu modificațiile enstatitului — respectiv un ferosilit III, avînd o structură de tip rodonit). Relațiile de echilibru fazal pentru sistemul $FeSiO_3$ în coordonate $P-T$ sînt date în figura I.81.

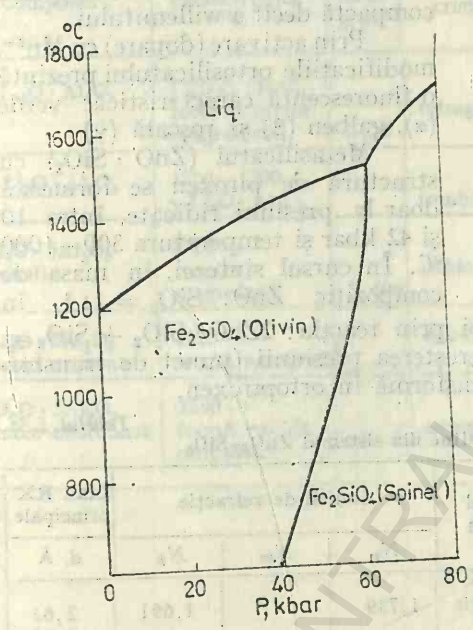


Fig. I.80. Diagrama de stare temperatură — presiune pentru Fe_2SiO_4 (S. Akimoto și colab. [4]).

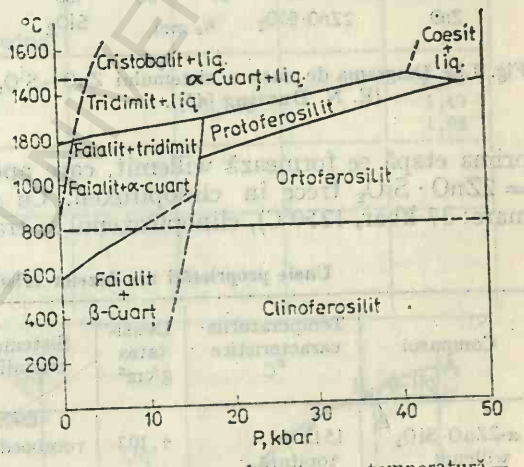


Fig. I.81. Diagrama de stare temperatură — presiune pentru $FeSiO_3$ (D. H. Lindsley, F. R. Boyd [126]).

Tabelul I.34

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $FeO - SiO_2$

Compus	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	d, Å
$2FeO \cdot SiO_2$ fayalit	1205→ topire congruentă	4,32	rombic	granule	1,875	1,864	1,824	5,24 3,56 2,83 2,50
$FeO \cdot SiO_2$ ferosilit	960→ $F_2S + SiO_2$	3,90	monoclinic	plăcuțe	1,794	1,764	1,762	

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

6.7. *Sistemul $ZnO-SiO_2$*

Diagrama de faze a sistemului $ZnO-SiO_2$ prezintă o asemănare mare cu cea a sistemului discutat anterior. Astfel, singurul compus, ortosilicatul $2ZnO \cdot SiO_2$ (willemit), se topește congruent, iar topiturile bogate în SiO_2 au un domeniu larg de nemiscibilitate (fig. I.82).

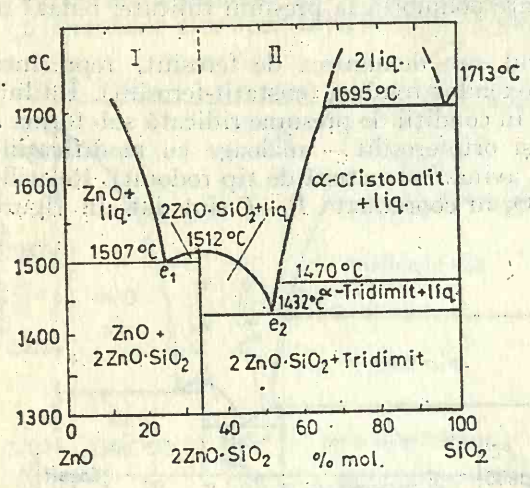


Fig. I.82. Diagrama de faze a sistemului $ZnO-SiO_2$ (E. N. Bunting [45]).

Ortosilicatul prezintă trei modificații polimorfe mai cunoscute (cuprinse în tabelul I.35), alături de o modificație de presiune ridicată care se formează la 900°C și 130 Kbar, avînd o structură cu 23% mai compactă decît a willemitului.

Prin activare (dopare) cu Mn^{2+}, modificațiile ortosilicatului prezintă o fluorescență caracteristică: verde (α), galben (β) și roșcată (γ).

Metasilicatul ($ZnO \cdot SiO_2$) cu structură de piroxen se formează doar la presiuni ridicate, între 10 și 42 kbar și temperatura 300—1000 °C. În cursul sintezei, în masa de compoziție $ZnO: SiO_2 = 1:1$, în prima etapă se formează willemit, care apoi prin reacția: $2ZnO \cdot SiO_2 + SiO_2 = 2ZnO \cdot SiO_2$ trece în clinopiroxen. Cu creșterea presiunii (punct de transformare: 37 kbar, 1250°C), clinopiroxenul se transformă în ortopiroxen.

Tabelul I.35.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $ZnO-SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
α-$2ZnO \cdot SiO_2$ willemit	1512 → topitură	4,103	romboedric	1,719		1,691	2,63 2,83 3,49
β-$2ZnO \cdot SiO_2$	metastabil	4,20	rombic		1,70		2,48 3,55 4,07
γ-$2ZnO \cdot SiO_2$	metastabil			1,703	1,70	1,685	

CAPITOLUL 7 Echilibre de fază în sisteme binare $Me_xO_y-Me'_2O_3$

7.1. *Sisteme $Me'_2O-Al_2O_3$*

Metalele alcaline formează cu oxidul de aluminiu o serie de compuși, denumiți generic „aluminați".

O privire de ansamblu asupra aluminaților grupei I scoate în evidență poziția singulară a litiului, o asemănare foarte pronunțată între metalele alcaline grele și o

situație intermediară a sodiului. Astfel toți oxizii alcalini formează aluminați 1:1 ($Me_2^IO \cdot Al_2O_3$), care în cazul $Li_2O \cdot Al_2O_3$ sînt de simetrie tetragonală și romboedrică (γ respectiv α), în timp ce pentru toți ceilalți structura este homeotipă cu cristobalitul.

În sistemele $Me_2O \cdot Al_2O_3$, unde $Me = Na^+, K^+, Cs^+$, se formează și o fază cristalină cunoscută ca β-Al_2O_3, cu formula limită $Me_2O \cdot 11Al_2O_3$.

În afara celor două tipuri de compuși amintiți, doar în sistemele $Li_2O—Al_2O_3$ și $Na_2O—Al_2O_3$ se formează și alte faze cristaline (tabelul I.36 și I.37).

Diagramele de fază pentru sistemele $Li_2O—Al_2O_3$ și $Na_2O—Al_2O_3$ sînt date în figurile I.83 și I.84.

Tabelul I.36.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $Li_2O—Al_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
γ-$Li_2O \cdot Al_2O_3$	1700°C (1610, 1650) → topire congruentă	2,56	tetragonal	1,624		1,606	1,39 2,37 1,52
α-$Li_2O \cdot Al_2O_3$	1200—1300 → γ-$Li_2O \cdot Al_2O_3$		romboedric				
$Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ spinelic	1950 → topire congruentă	3,606	cubic		1,736		2,39 1,40 1,98
$Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ cubic ordonat	1925 → formă spinelică		cubic				
$Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ cubic neordonat	1290 → formă cubică ordonată		cubic				

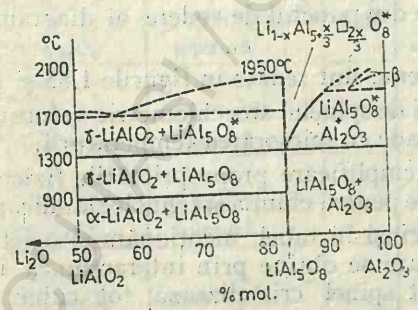


Fig. I.83. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O—Al_2O_3$ (A. M. Lejus [123]).

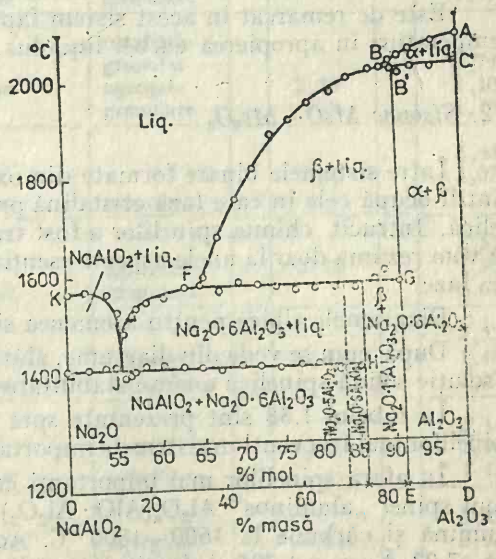


Fig. I.84. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O—Al_2O_3$ (M. Rolin, Hun Thauk Pham [221], p. 202).

Tabelul I.37.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $Na_2O-Al_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
$5Na_2O \cdot Al_2O_3$							2,67 2,56 4,48
α-$Na_2O \cdot Al_2O_3$	~ 1580→ topire congruentă		tetragonal (cubic?)				2,68 2,98 4,27
β-$Na_2O \cdot Al_2O_3$	470 → α-$Na_2O \cdot Al_2O_3$	2,693	rombic	1,58	1,575	1,566	2,59 2,54 2,93
$Na_2O \cdot 5Al_2O_3$	peste 1250 pierde Na_2O		hexagonal				
$Na_2O \cdot 6Al_2O_3$	1580 → Na_{11}+ topitură	3,33	hexagonal	1,686		1,650	1,40 2,51 2,69
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	2000 → Al_2O_3+topitură	3,249	hexagonal	1,668		1,630	1,40 11,80 1,59

Diagrama de faze a sistemului $Li_2O-Al_2O_3$ pune în evidență transformări de fază pentru compusul 1:1 și pentru faza $LiAl_5O_8$. Faza $LiAl_5O_8$ la temperatură joasă prezintă o rețea cubică simplă iar la temperaturi ridicate o structură spinelică (această transformare polimorfă poate fi considerată ca un exemplu pentru o relație ordine — dezordine între cele două modificații).

Este de remarcat în acest sistem faptul că faza β-Al_2O_3 este stabilă doar la temperaturi în apropierea curbei liquidus.

7.2. *Sisteme $MeO-Me_2O_3$*

Între sistemele binare formate din oxizi bivalenți și sesquioxizi un loc important îl ocupă cele în care faza cristalină principală care se poate forma este cea spinelică. Întrucît chimia spinelilor a fost tratată pe larg anterior, în cele ce urmează ne vom rezuma doar la unele aspecte esențiale din punctul de vedere al diagramelor de faze.

Diagramele tipice pentru asemenea sisteme sînt redate în figurile I.85 și I.86.

După cum se vede din diagrame, alături de spinelul stoechiometric se formează o soluție solidă spinelică a cărei stabilitate scade cu micșorarea temperaturii.

În tabelul I.38 sînt prezentate spre exemplificare proprietățile fizice ale spinelilor mai frecvenți în sistemele importante pentru chimia și tehnologia silicaților.

În afara spinelilor mai importanți cuprinși în tabel, menționăm și existența unui spinel „aluminos" $Al_3O_4(AlO \cdot Al_2O_3)$ care se obține prin interacțiunea între alumină și cărbune la 1600—1800 °C. Acest spinel cristalizează tot cubic, are $a = 7{,}92$ Å; $n = 1{,}795$ și densitatea egală cu 3,84.

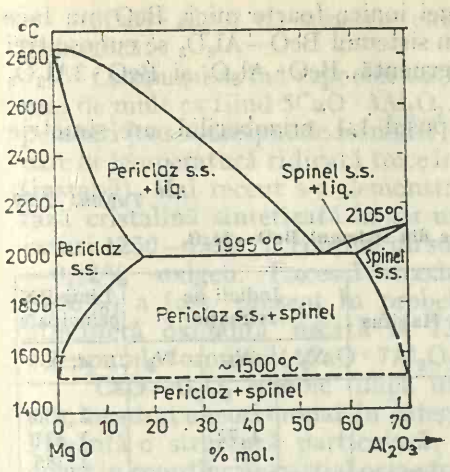


Fig. I.85. Diagrama de faze a sistemului $MgO-Al_2O_3$ (A. M. Alper, R. N. Mc Nally, P. G. Ribbe, R. C. Doman [7]).

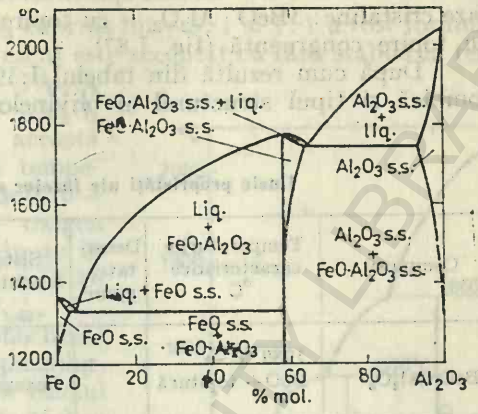


Fig. I.86. Diagrama de faze a sistemului $FeO - Al_2O_3$ (B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw [161]).

Tabelul I.38

Unele proprietăți ale fazelor spinelice de compoziție $MeO\cdot Me_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție N_g	N_m	N_p	Linii RX principale d, Å
$MgO\cdot Al_2O_3$	2135 °C → topitură	3,55	cubic	octaedric		1,719		2,44 2,02 1,43
$MgO\cdot Cr_2O_3$	~2400 °C → topitură	4,39	cubic	agregate granulare		1,90		2,49 1,47 1,59
$FeO\cdot Fe_2O_3$	1713 °C → magnezio-wüstit + liquidus	4,5	cubic	octaedric granular agregate granulare		2,39		2,74 2,10 1,70
$FeO\cdot Al_2O_3$	1750 °C → topitură	4,39	cubic	octaedric		1,83		2,45 2,02 1,43
$FeO\cdot Cr_2O_3$	> 1800 °C → topitură	5,09	cubic	agregate granulare		2,12		2,51 1,91 1,61
$FeO\cdot Fe_2O_3$	1596 °C → topitură	5,175	cubic	octaedric dodecaedric		2,42		2,53 1,48 2,97
$ZnO\cdot Al_2O_3$	> 1900 °C → topitură	4,62	cubic	octaedric		1,805		2,44 2,86 1,43
$MnO\cdot Al_2O_3$	1850 °C → topitură	4,03	cubic	agregate granulare		1,848		2,49 2,92 1,46

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre deosebire de MgO, ca urmare a razei ionice foarte mici, BeO nu face parte din oxizii care dau faze spinelice. Astfel în sistemul $BeO—Al_2O_3$ se cunosc trei faze cristaline: $3BeO \cdot Al_2O_3$ — cu topire incongruentă, $BeO \cdot Al_2O_3$ și $BeO \cdot 3Al_2O_3$ cu topire congruentă (fig. I.87).

După cum rezultă din tabelul I.39, compusul 1:1, crizoberilul, are simetrie rombică și tipul structural al olivinelor.

Tabelul I.39

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $BeO—Al_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale
					N_g	N_m	N_p	*d*, Å
$3BeO \cdot Al_2O_3$	1980 °C → BeO + topitură		hexagonal			1,72		2,336 2,421 1,386
$BeO \cdot Al_2O_3$	1870 °C → topitură	3,75	rombic	tabular	1,756	1,748	1,732	2,09 1,62 3,23
$BeO \cdot 3Al_2O_3$	1910 °C → topitură		hexagonal			1,735 1,745		2,10 1,86 1,428

7.2.1. *Sistemul CaO-Al_2O_3*

Importanța sistemului $CaO—Al_2O_3$ pentru tehnologia cimenturilor, abrazivilor, maselor catalitice și a sticlelor speciale explică interesul deosebit acordat studiului acestui sistem.

Sistemul se caracterizează prin numărul relativ mare de compuși (fig. I. 88).

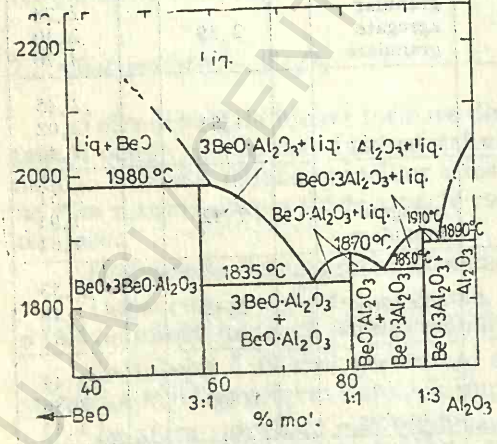


Fig. I.87. Diagrama de faze a sistemului $BeO—Al_2O_3$ (F. I. Galahov [68]).

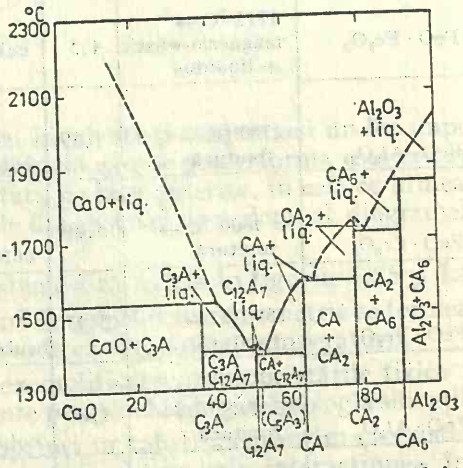


Fig. I.88. Diagrama de faze a sistemului $CaO—Al_2O_3$ (F. M. Lea, C. H. Desh [125] p. 102).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$3CaO \cdot Al_2O_3$ de simetrie cubică se remarcă prin importanta sa activitate hidraulică.

Compusul avînd raportul $CaO : Al_2O_3$ cuprins între 3 : 1 și 1 : 1 a fost formulat mai de mult ca fiind $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. În prezent este acceptat că faza stabilă la temperaturi joase corespunde formulei $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ care la temperatură ridicată trece în $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (instabil). Mai recent s-a demonstrat că această fază cristalină sintetizată în aer uscat la temperaturi 1250—1350 °C conține un surplus de 0,10—0,12% oxigen. Excesul maxim de oxigen (0,56%) a fost prezent în probele obținute în atmosferă oxidantă uscată la 1300 °C, ceea ce corespunde formulei $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaO_{1,49}$.

$CaO \cdot Al_2O_3$ rombic (după unii monoclinic) este încadrat uneori eronat în categoria spinelilor. Prezintă o structură particulară, în care calciul apare în coordinație parțial octaedrică și parțial cu $N_c = 9$. Are de asemenea o activitate hidraulică pronunțată.

$CaO \cdot 2Al_2O_3$ se prezintă sub forma a două modificații cristaline, o fază (α) monoclinică care se topește incongruent (fig. I.89) și o fază nestabilă (β) probabil rombică.

Hexaaluminatul $CaO \cdot 6Al_2O_3$ reprezintă așa după cum s-a mai arătat una din varietățile posibile ale β-Al_2O_3.

Principalele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $CaO—Al_2O_3$ sînt prezentate în tabelul I.40.

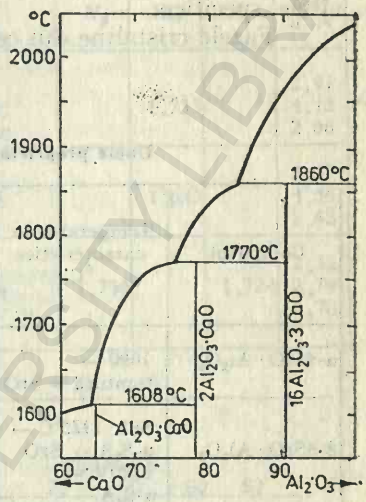


Fig. I.89. Diagrama de faze a sistemului $CaO—Al_2O_3$ pentru domeniul bogat în Al_2O_3 (A. Auriol, G. Hauser J. G. Wurm, [125] p. 102).

Tabelul I.40.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $CaO—Al_2O_3$

Compusul	Temperatura caracteristică °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale *d*, Å
					N_g	N_m	N_p	
$3CaO \cdot Al_2O_3$	1535 °C → topitură + CaO	3,00	cubic	granular		1,71		2,70 1,91 1,56
$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	1455 → topitură	2,69	cubic	granule		1,608		2,68 4,89 2,447
$CaO \cdot Al_2O_3$	1608 → topitură + CA_2	2,98	rombic sau monoclinic	plăcuțe prisme, fibre	1,663	1,655	1,643	2,97 2,52 2,41
α-$CaO \cdot 2Al_2O_3$	1770 → topitură + CA_6	2,90	monoclinic	prisme și fibre	1,652	1,617	1,617	3,52 2,61 4,44
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	1860 → topitură + Al_2O_3	3,38	hexagonal	plăcuțe	1,702		1,607	1,39 2,48 2,11

7.2.2. *Sistemele $SrO—Al_2O_3$ și $BaO—Al_2O_3$*

Cu toată analogia pronunțată în comportarea cationilor alcalino-teroși cu rază mare în sisteme oxidice și în special între stronțiu și bariu, sistemele $SrO—Al_2O_3$ și $BaO—Al_2O_3$ prezintă alături de faze cu compoziții și structură asemănătoare și altele specifice.

Fazele cristaline din cele două sisteme sînt prezentate în tabelele I.41 și I.42.

Tabelul I.41.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $SrO—Al_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale d, Å
					N_g	N_m	N_p	
α-$4SrO \cdot Al_2O_3$	1690 → topitură + SrO					> 1,74		
β-$4SrO \cdot Al_2O_3$	Sub 1125°C → α-S_3A + SrO 1320°C → α-S_4A							
$3SrO \cdot Al_2O_3$	1660°C → topitură	3,50	cubic	trapezoedri		1,728		2,81 1,62 1,99
$SrO \cdot Al_2O_3$	1790°C → topitură		rombic	prisme, macle, pseudohexagonale	1,663		1,649	3,14 3,05 2,98
$SrO \cdot 2Al_2O_3$	> 1800°C → topitură		monoclinic	prisme și ace	1,64	~1,625	1,614	
$SrO \cdot 6Al_2O_3$	~ 1900°C → topitură + Al_2O_3		hexagonal	plăcuțe	1,702		1,694	2,63 2,48 2,11

Se remarcă prezența în toate sistemele a fazei de tip β-$Al_2O_3(MeO \cdot 6Al_2O_3)$. Faze de tip $MeO \cdot 2Al_2O_3$ nu s-au identificat decît în sistemele cu CaO și SrO. Aluminații 1:1 se regăsesc în toate cele 3 sisteme dar analogie structurală nu prezintă decît cei de stronțiu și calciu (de altfel și $CaO \cdot 2Al_2O_3$ și $SrO \cdot 2Al_2O_3$), faza $BaO \cdot Al_2O_3$ avînd un tip structural propriu (după unii autori hexagonal — pseudocubic).

Aceleași diferențe se constată și pentru fazele $3MeO \cdot Al_2O_3$.

Faza $4SrO \cdot Al_2O_3$ cu un interval de stabilitate termică îngust (1125°C—1690°C cu transformare polimorfă la 1320 °C) nu are analogi în celelalte sisteme.

Diagramele de echilibru ale celor două sisteme sînt redate în figurile I.90 și I.91.

Este de remarcat că, spre deosebire de sistemul $CaO—Al_2O_3$ (fig. I.89), în sistemul $SrO—Al_2O_3$ majoritatea fazelor, iar în sistemul $BaO—Al_2O_3$ toate fazele cristaline se topesc congruent.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $BaO-Al_2O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii RX principale *d*, Å
					N_g	N_m	N_p	
$3BaO \cdot Al_2O_3$	1620°C → topitură	4,54	cubic	fibros, tabular, sferolite		1,735		2,91 4,12 2,06
$BaO \cdot Al_2O_3$	1815°C → topitură	3,99	hexagonal	granule		1,683		3,17 4,56 2,62
$BaO \cdot 6Al_2O_3$	1915°C → topitură	3,69	hexagonal	plăcuțe	1,730		1,724	2,51 2,79 2,70

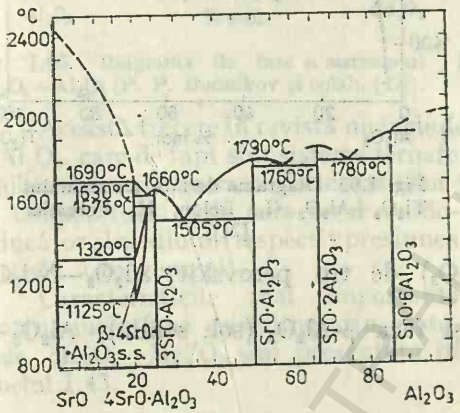


Fig. I.90. Diagrama de faze a sistemului $SrO-Al_2O_3$ (F. Massazza [127]).

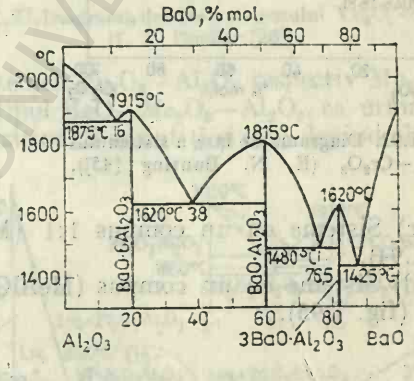


Fig. I.91. Diagrama de faze a sistemului $BaO-Al_2O_3$ (G. Purt [166]).

7.3. Sisteme $Me_2O_3-Al_2O_3$

Din considerațiile prezentate anterior asupra interacțiunilor posibile în sisteme binare de tip $Me'_mO_n-Me''_mO_n$ ar urma ca relațiile de echilibru fazal să fie relativ simple, sistemele caracterizându-se printr-un număr redus de faze. Aceasta se regăsește întocmai spre exemplu la sistemele $Me'O-Me''O$ și într-o oarecare măsură și la sistemele $Me'_2O-Me''_2O$ (seria alcalină) și $Me'O_2-Me''O_2$

În sistemele $Me'O-Me''O$ doar în unele cu BeO (Me'' — Ca, Sr, Ba) se cunosc compuși (și aceștia incongruenți), celelalte sisteme fiind cu soluții solide ($CaO-MgO$, $CaO-MnO$, $MgO-ZnO$, $PbO-ZnO$, $CuO-NiO$ etc.) sau cu eutectice simple ($MgO-BeO$).

Sistemele $Me'O_2-Me''O_2$ se caracterizează fie prin formarea exclusivă a unor soluții solide (SiO_2-GeO_2, ZrO_2-ThO_2, ZrO_2-CeO_2, UO_3-ThO_2 etc.) și rareori

prin formarea unui singur compus (ZrO_2—TiO_2, ZrO_2—SiO_2, ThO_2—SiO_2, GeO_2—HfO_2) alături sau nu de soluții solide.

Sistemele Me'_2O_3—Me''_2O_3 prezintă însă o mare varietate a relațiilor de echilibru fazal determinate în primul rînd de natura celor doi oxizi parteneri. Tipurile de diagrame mai caracteristice, particularizate în special pentru Al_2O_3—Me'_2O_3, sînt prezentate mai jos:

a) Sisteme cu o singură soluție solidă — de exemplu Al_2O_3—Cr_2O_3 (fig. I.92).

b) Sisteme cu două soluții solide: Al_2O_3—Ti_2O_3 (fig. I.93), respectiv cu izomorfie parțială unilaterală: Al_2O_3—In_2O_3 (s.s. + α-Al_2O_3).

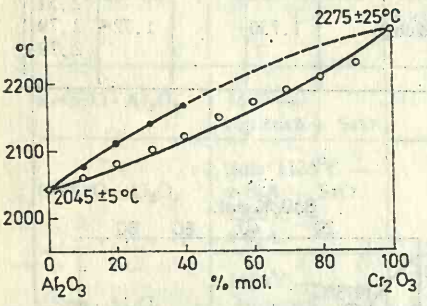


Fig. I.92. Diagrama de faze a sistemului Al_2O_3—Cr_2O_3 (E. N. Bunting [45]).

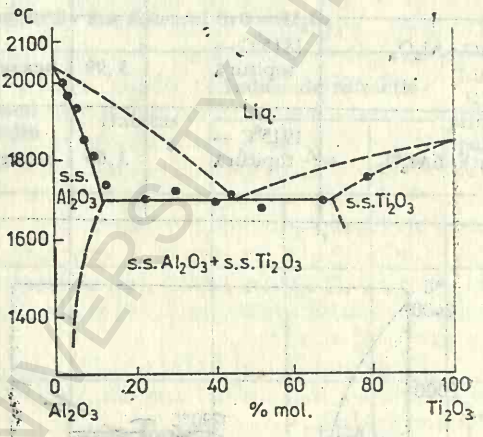


Fig. I.93. Diagrama de faze a sistemului Ti_2O_3—Al_2O_3 (L. Belon, H. Forestier [21]).

c) Sisteme cu un compus 1:1 ($MeAlO_3$) de tip perovskit: Al_2O_3—Nd_2O_3 (fig. I.94).

d) Sisteme cu un compus ($MeAlO_3$) și faza β-Al_2O_3 (sol. solidă): Al_2O_3—La_2O_3 (fig. I.95).

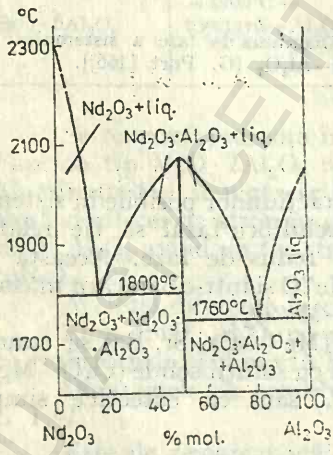


Fig. I. 94. Diagrama de faze a sistemului Nd_2O_3—Al_2O_3 (N. A. Toropov [221] p. 239).

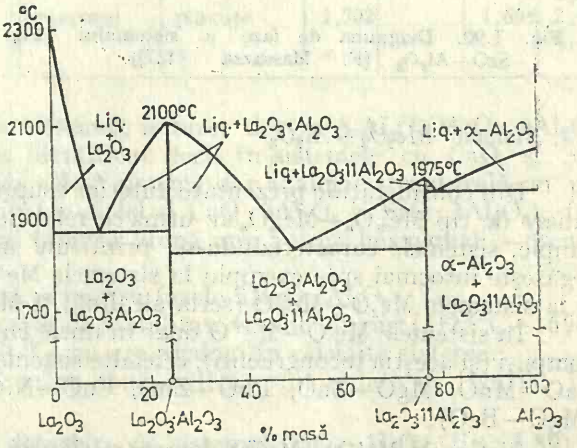


Fig. I.95. Diagrama de faze a sistemului La_2O_3 — Al_2O_3 (I. A. Bondar, N. V. Winogradova [27]).

e) Sisteme cu mai mulți compuși:
— sisteme cu 2 compuși: 1 : 1 și 1 : 2, Al_2O_3—Gd_2O_3 (fig. I.96);
— sisteme cu 2 compuși: 2 : 1 și 5 : 3 (de tip granat), Al_2O_3—Yb_2O_3(fig. I.97);
— sisteme cu 3 compuși: Al_2O_3—Y_2O_3 (fig. I.98).

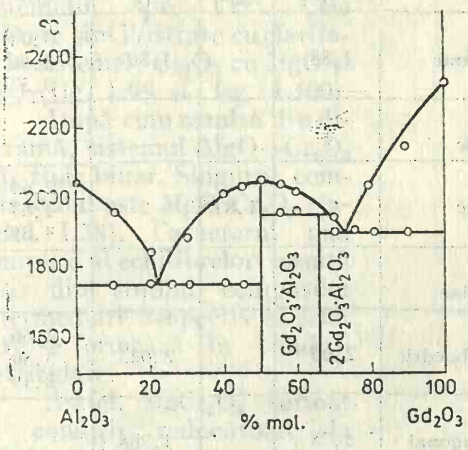


Fig. I.96. Diagrama de faze a sistemului Gd_2O_3—Al_2O_3 (P. P. Budnikov și colab. [42]).

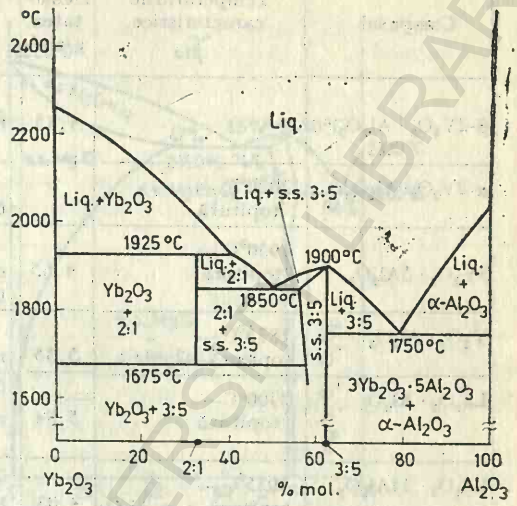


Fig. I.97. Diagrama de faze a sistemului Yb_2O_3—Al_2O_3 (I. A. Bondar [26]).

Această trecere în revistă nu include sistemele Fe_2O_3—Al_2O_3, respectiv Mn_2O_3—Al_2O_3, care de fapt sînt sisteme ternare de tipul MeO—Me_2O_3—Al_2O_3, ca urmare a echilibrelor redox caracteristice oxizilor tranziționali amintiți și care depind alături de temperatură și de caracterul oxido-reducător al mediului (respectiv presiunea parțială a oxigenului).

Caracteristicile mai importante pentru unele faze cristaline din sistemele Me'_2O_3—Me''_2O_3 sînt prezentate în tabelul I.43.

7.4. Sisteme pseudobinare

După cum s-a mai arătat, relațiile de echilibru în unele sisteme oxidice alcăeuite din doi oxizi sînt descrise în mod txact doar dacă se ia în considerare variația stării de oxidare în funcție de temperatură ca urmare a reacțiilor cu componenții atmosferei sau de disociere termică. În aceste sisteme echilibrul este deci definit, alături de temperatură și concentrație, de presiunea parțială a oxigenului. Descrierea unor asemenea sisteme este posibilă utilizînd diagrame ternare în care să figureze drept componenți cele două stări de oxidare a cationului care suferă transformări redox. Asemenea sisteme considerăm că pot fi denumite „pseudobinare". Cele mai reprezentative din categoria acestor sisteme oxidice sînt cele cu crom, mangan și fier.

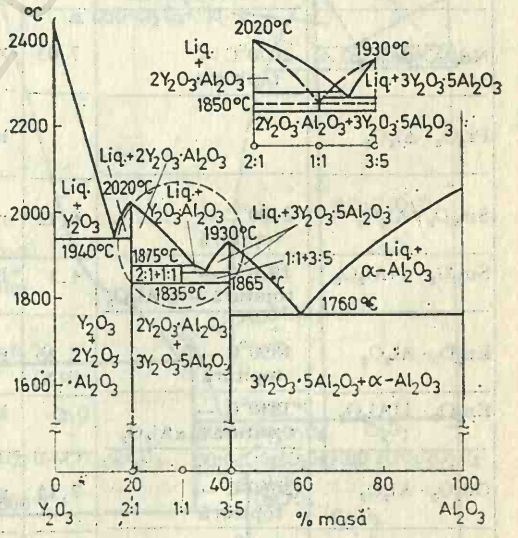


Fig. I.98. Diagrama de faze a sistemului Y_2O_3—Al_2O_3 (N. A. Toropov și colab. [225]).

Tabelul I. 43

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul Me_2O_3—$Me_2'O_3$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
β-$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$		4,45	triclinic	1,88		1,86	3,01 4,69 3,33
α-$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2020°C → topitură		cubic				
$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$	1930°C → topitură	4,65	cubic		1,815		2,69 1,67 4,89
$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$	1875°C → topitură + 2 : 1	5,35	rombic				
$La_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2100°C → topitură	5,84	romboedric	2,03		2,025	2,66 3,80 2,19
$La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$	1925°C → topitură + α-Al_2O_3	4,03	hexagonal	1,78		1,768	
α-$Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2030°C → topitură		cubic				
β-$Ce_2O_3 \cdot Al_2O_3$	980°C ⇌ α	6,17	rombic		~2,02		
$Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$	1200—1400°C → descompunere	4,07	hexagonal		~1,80		
$Nd_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2070°C → topitură	7,03	romboedric	2,025		2,015	2,65 3,74 2,17
$Pr_2O_3 \cdot Al_2O_3$			hexagonal				2,66 3,75 2,17
$Sm_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2100°C → topitură	6,12	rombic	2,05		2,042	2,64 3,73 2,16
$Sm_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$	1920°C → topitură + α-Al_2O_3	4,1	hexagonal	1,78		1,765	
$Eu_2O_3 \cdot Al_2O_3$	1890°C → topitură	7,25 (RX)	rombic	2,07		2,065	2,63 3,72 2,15
$Eu_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$	1940°C → topitură + αAl_2O_3		hexagonal	1,785		1,770	
$Gd_2O_3 \cdot Al_2O_3$	2060°C → topitură	7,15	rombic				2,63 3,71 1,66
$2Gd_2O_3 \cdot Al_2O_3$	1950 °C → topitură + 1 : 1						
$2Yb_2O_3 \cdot Al_2O_3$	1925 °C → topitură + Yb_2O_3	7,03	rombic	1,9		1,885	
$3Yb_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$	1900 °C → topitură	6,13	cubic		1,895		

7.4.1. *Sisteme cu* Cr_2O_3

În sistemele oxidice cu crom natura fazelor este determinată de obicei de echilibrul $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{6+}$. Ca o regulă generală, creșterea temperaturii determină deplasarea echilibrului spre Cr^{3+}, iar creșterea bazicității sistemului spre Cr^{6+}. Cele arătate sînt ilustrate cu claritate în sistemele Cr_2O_3 cu MgO și CaO (fig. I.99 și fig. I.100).

După cum rezultă din diagramă, sistemul $MgO—Cr_2O_3$ este tipic binar. Singurul compus stabil este $MgO \cdot Cr_2O_3$ (tabelul I.38). Caracterul mai complex al echilibrelor rezultă doar din studiul compușilor intermediari, respectiv al celor care se formează în condiții particulare.

Astfel, $MgCr_2O_4$ format în condiții reducătoare la 1 800°—2 000°C corespunde de fapt formulei $(Mg,Cr^{2+}) \cdot Cr_2^{3+}O_4$, proporția de Cr^{2+} putînd atinge 3% atomice. În schimb, la formarea $MgCr_2O_4$ prin reacție în fază solidă în aer, se formează intermediar și nestabil Cr^{4+} sau Cr^{6+}.

Diagrama sistemului $CaO—Cr_2O_3$ pune în evidență formarea ca fază stabilă la temperaturi joase a cromatului de calciu, care la temperaturi ridicate trece în cromit. Transformarea are loc prin intermediul unor faze stabile, în limite restrînse de temperatură: cromații de crom și calciu ($3CaO \cdot 2Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3$ și $9CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 4CrO_3$). Cromitul de calciu prezintă două modificații polimorfe cu proprietățile cuprinse în tabelul I.44.

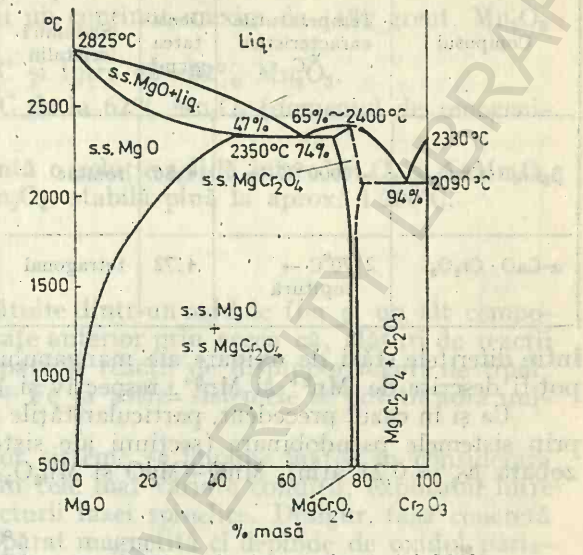


Fig. I.99. Diagrama de faze a sistemului $MgO—Cr_2O_3$ (I. Warshaw, M. L. Keith [246]).

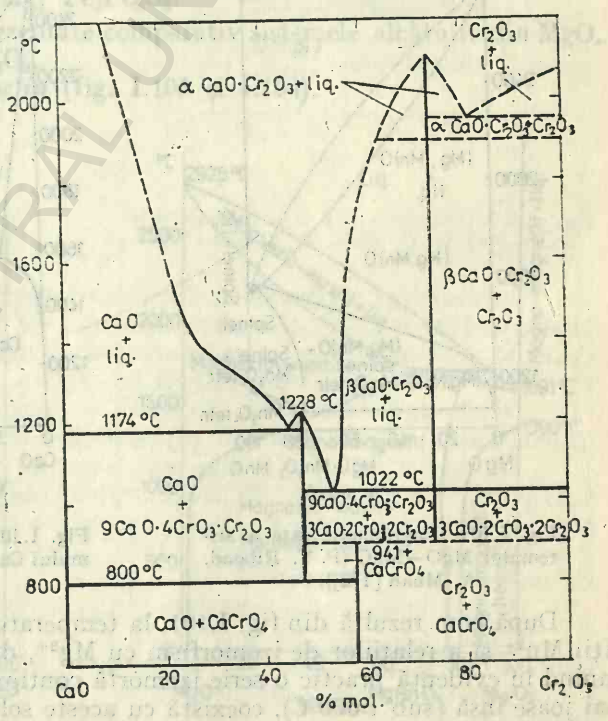


Fig. I.100. Diagrama de faze a sistemului $CaO—Cr_2O_3$ (W. F. Ford, I. White [67]).

7.4.2. *Sisteme cu oxizi de mangan*

Ca și în sistemele cu Cr_2O_3 natura fazelor în sistemele binare ale oxizilor de mangan depinde de echilibrul redox

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Modificările polimorfe ale $CaCrO_4$

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
β-$CaO \cdot Cr_2O_3$	~ 1900 °C→α	4,86	rombic	2,33		2,19	5,51 2,76 2,29
α-$CaO \cdot Cr_2O_3$	2170°C → topitură	4,72	tetragonal	2,19		1,87	

între diferitele stări de oxidare ale manganului. În funcție de bazicitate echilibrele pot fi descrise de Mn^{2+} și Mn^{3+}, respectiv și de Mn^{4+}.

Ca și în cazul precedent, particularitățile acestor sisteme vor fi exemplificate prin sistemele pseudobinare (secțiuni ale sistemului ternar Me—Mn—O pentru zobara $p_{O_2} = 0{,}21$ atm), MnO—MgO și Mn_2O_3—CaO (fig. I.101 și I.102).

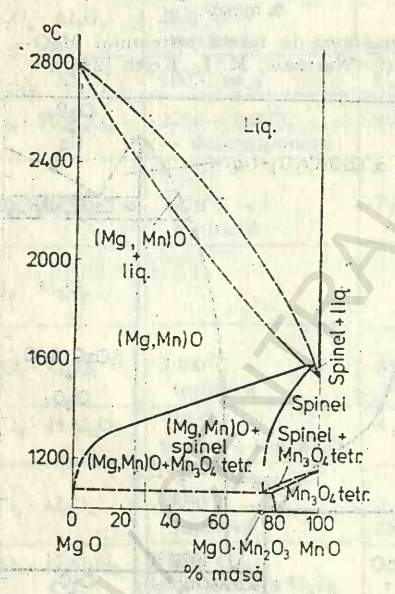


Fig. I.101. Diagrama de faze a sistemului MgO—MnO (P. V. Riboud, A. Muan [172]).

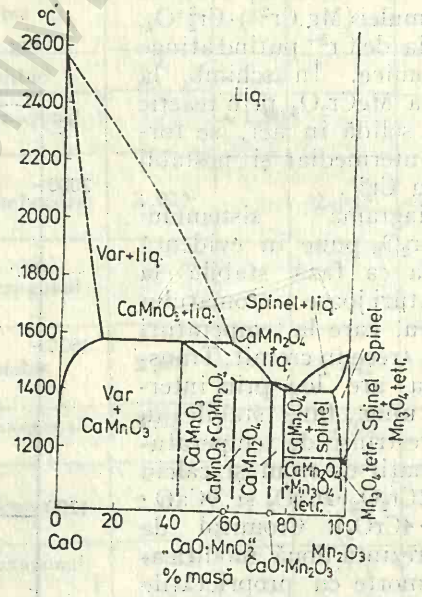


Fig. I.102. Diagrama de faze a sistemului CaO—Mn_2O_3 (P. V. Riboud, A. Muan [172]).

După cum rezultă din fig. I.101, la temperaturi ridicate, ca urmare a stabilității Mn^{2+} și a relațiilor de izomorfism cu Mg^{2+}, diagrama este extrem de simplă, punînd în evidență practic o serie izomorfă continuă MgO—MnO. La temperaturi mai joase însă (sub 1 600°C), coexistă cu aceste soluții solide, spinelul $MgO \cdot Mn_2O_3$ și Mn_3O_4. Din diagramă mai rezultă și un domeniu de omogenitate pentru soluții solide spinelice cu exces de MnO.

vede Creșterea bazicității în cazul sistemului cu CaO determină, după cum se în fig. I.102, participarea la constituirea fazelor stabile și a Mn^{4+}.

Din diagramă rezultă existența a patru faze mai principale stabile în domenii determinate de temperatură și compoziție.

— Soluții solide (CaO—MnO) cu un conținut maxim de 14% greut. Mn_2O_3 stabile la temperaturi ridicate.

— $CaO.MnO_2$, stabil sub 1 600°C și între 42—62% Mn_2O_3.

— $CaO.Mn_2O_3$, stabil sub 1 500°C de la 62% Mn_2O_3 (domeniul de omogenitate fiind 74—78% Mn_2O_3).

— O fază spinelică care reprezintă o soluție solidă între Mn_3O_4 și $CaMn_2O_4$ cu un conținut maxim de 16% $CaMn_2O_4$, stabilă pînă la aprox. 1 200°C.

7.4.3. Sisteme cu oxizi de fier

Echilibrele de fază în sisteme alcătuite dintr-un oxid de fier și un alt component se complică în raport cu cele arătate anterior prin aceea că, alături de reacții de oxido-reducere ($Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$) pot apare și reacții de disproporționare de tipul: $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$; $3FeO = Fe_2O_3 + Fe$ și astfel sistemele se pot încadra univoc doar într-un sistem Fe—Me—O.

În elucidarea echilibrelor acestor sisteme se impune luarea în considerare și a posibilității formării magnetitei în cele mai variate condiții, explicabil între altele și prin stabilitatea mare a structurii fazei spinelice. Desigur, faza concretă care se formează în sistem nu este neapărat magnetita ci depinde de oxidul partener. Spre exemplu, în prezența MgO se formează practic exclusiv magnomagnetitul — o soluție solidă de tipul $(Mg, Fe)Fe_2O_4$.

În cele ce urmează vor fi prezentate comparativ sistemele alcătuite din MgO, CaO, Al_2O_3 și FeO respectiv Fe_2O_3.

— *Sisteme cu oxid de magneziu* (fig. I.103 și I.104).

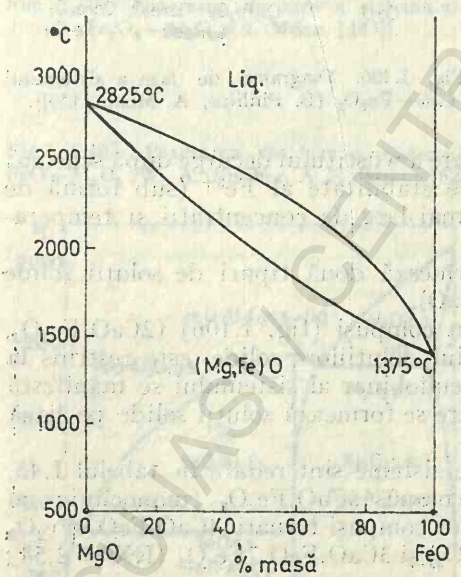


Fig. I.103. Diagrama de faze a sistemului MgO—FeO (H. Schenck, W. Pfaff [189]).

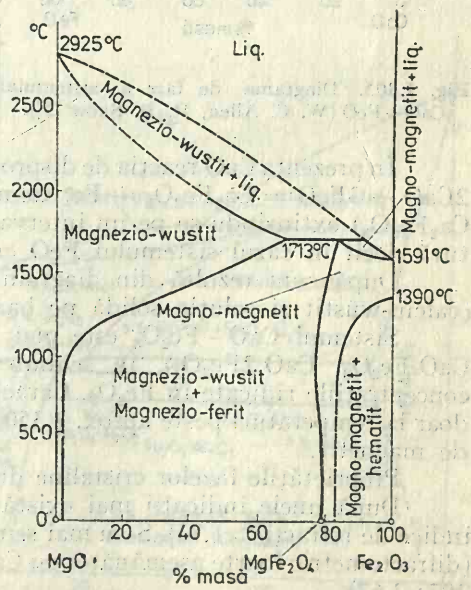


Fig. I.104. Diagrama de faze a sistemului $MgO—Fe_2O_3$ (W. C. Allen [6]).

BCUVAS/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După cum rezultă din fig. I.103 în domeniul temperaturilor ridicate sistemul MgO—FeO este simplu, formînd o singură fază denumită magnezio-wüstit. Echilibrele la temperaturi joase (necuprinse în diagramă) sînt însă mai complicate. Astfel la temperaturi mai scăzute magnezio-wüstitul este stabil doar pînă la un conținut de 60% FeO, la concentrații mai mari formîndu-se în urma reacției de disproporționare, Fe metalic și magnohematit.

Sistemul $MgO—Fe_2O_3$ prezintă la temperaturi ridicate (peste 1 700°C) pînă la o compoziție de aprox. 80% o asemănare pronunțată cu sistemul MgO—FeO. La temperaturi mai joase se formează alături de faze conținînd Fe^{2+} (magnezio-wüstit, magno-magnetit) și hematit respectiv magnezio-ferit ($MgFe_2O_4$).

— *Sisteme cu oxid de calciu* (fig. I.105 și I.106).

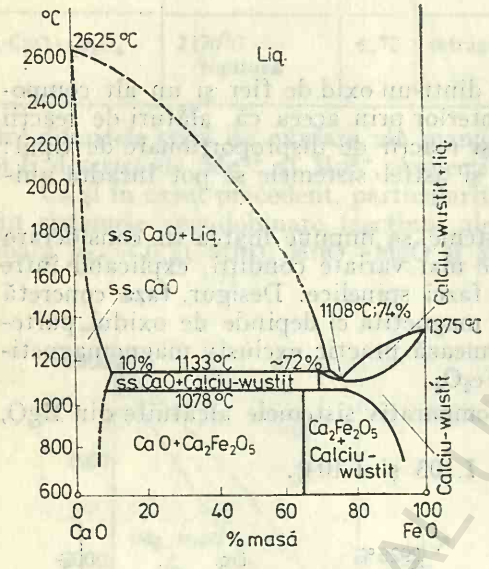


Fig. I.105. Diagrama de faze a sistemului CaO—FeO (W. C. Allen, R. B. Snow [5]).

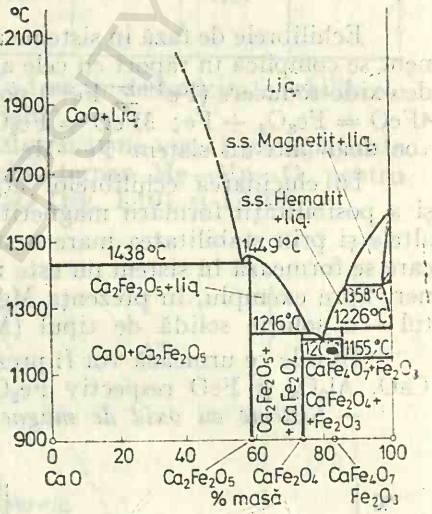


Fig. I.106. Diagrama de faze a sistemului $CaO—Fe_2O_3$ (B. Phillips, A. Muan [159]).

În prezența CaO reacția de disproporționare a wüstitului decurge după schema: $2CaO + 3FeO = Ca_2Fe_2O_5 + Fe$, domeniul de stabilitate al Fe^{3+} (sub formă de $Ca_2Fe_2O_5$) extinzîndu-se pe un interval mult mai larg de concentrații și temperatură decît în cazul sistemului FeO cu MgO.

După cum rezultă din diagramă se formează două tipuri de soluții solide (calciu-wüstit și soluția solidă pe bază de CaO).

Sistemul $CaO—Fe_2O_3$ este mai bogat în compuși (fig. I.106) ($2CaO.Fe_2O_3$, $CaO.Fe_2O_3$, $CaO.2Fe_2O_3$), în schimb domeniul soluțiilor solide este restrîns la concentrațiile ridicate în Fe_2O_3. Caracterul pseudobinar al sistemului se manifestă doar la temperaturi peste aprox. 1 350°C, la care se formează soluții solide pe bază de magnetit.

Proprietățile fazelor cristaline din aceste sisteme sînt redate în tabelul I.45.

După unele indicații mai există și un compus $3CaO.Fe_2O_3$ (monoclinic, cu indice de refracție > 1,73). S-au mai semnalat doi compuși ternari $4CaO.FeO.4Fe_2O_3$ (difractometric foarte asemănător cu $CaO.2Fe_2O_3$) și $3CaO.FeO.7Fe_2O_3$ (RX = 2,58 ; 297; 2,67).

— *Sisteme cu oxid de aluminiu.*

Tabelul I.45

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $CaO—Fe_2O_3$

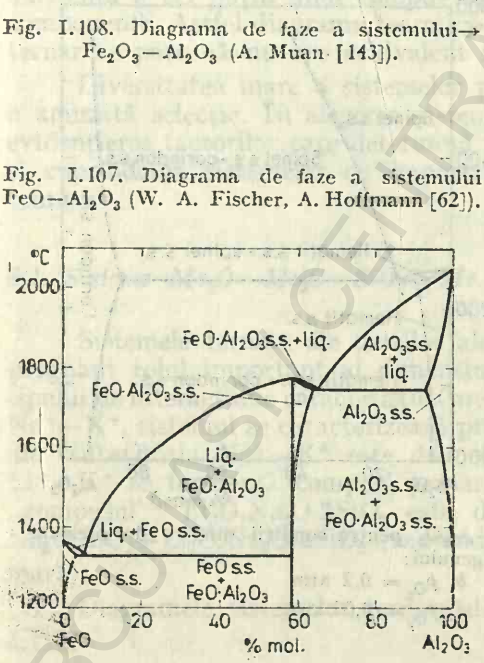
Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
$2CaO \cdot Fe_2O_3$	1449 °C → topitură	3,98	rombic	2,29		2,25	
$CaO \cdot Fe_2O_3$	1216 °C → top. + C_2F	4,88	rombic (tetragonal)	2,58		2,43	2,66 2,52 1,51
$CaO \cdot 2Fe_2O_3$	1228 C → top. + Fe_2O_3 sub 1172 °C → CF + Fe_2O_3	4,54	hexagonal				2,81 5,6 2,99

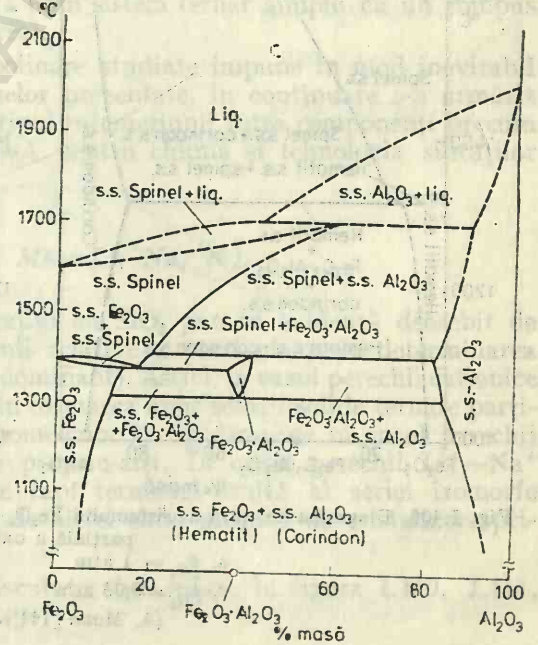
Spre deosebire de sistemele cu MgO și CaO, în sistemul $FeO—Al_2O_3$ reacția de dismutație nu participă în mod semnificativ la stabilirea echilibrelor de fază și astfel (cel puțin la temperaturi peste 1 000°C și condiții normale de presiune) caracterul pseudobinar nu se manifestă în diagramă. Deși numărul compușilor din sistem a fost mult dezbătut, în prezent se poate afirma cu certitudine că singura fază oxidică binară definită este doar hercinitul, $FeAl_2O_4$, în concordanță cu diagrama de fază (fig. I.107).

Sistemul $Fe_2O_3—Al_2O_3$, în schimb, în domeniul temperaturilor ridicate, prezintă atît faze cu Fe^{3+} — soluții solide pe bază de α-Al_2O_3: $(Al, Fe)_2O_3$ — cît și soluții solide spinelice cu Fe^{2+}. Cu scăderea temperaturii (la presiune normală) crește stabilitatea fazelor cu Fe^{3+}, astfel încît sub 1 400°C fazele prezente nu cuprind fierul decît sub această stare de oxidare (fig. I.108).

Fig. I.108. Diagrama de faze a sistemului→ $Fe_2O_3—Al_2O_3$ (A. Muan [143]).

Fig. I.107. Diagrama de faze a sistemului $FeO—Al_2O_3$ (W. A. Fischer, A. Hoffmann [62]).





După cum rezultă din diagramă, în sistem apare, într-un domeniu restrîns de temperatură: 1 318—1 410°C, un compus 1:1($Fe_2O_3.Al_2O_3$ rombic, densitatea 4,4g/cm³).

Deasupra temperaturii de stabilitate a compusului $Fe_2O_3.Al_2O_3$, fazele prezente sînt soluții solide spinelice și de tip corindon; în intervalul de stabilitate a compusului: $Fe_2O_3.Al_2O_3$ și soluții solide pe bază de hematit respectiv corindon; iar sub temperatura de stabilitate doar cele două soluții solide amintite care cu scăderea de temperatură suferă un proces de dezamestecare.

Variația presiunii parțiale a oxigenului modifică atît intervalul de temperaturi în care se găsește o anume formă de oxidare a fierului cît și domeniul de stabilitate al unicului compus binar pe bază de Fe^{3+} (fig. I.109).

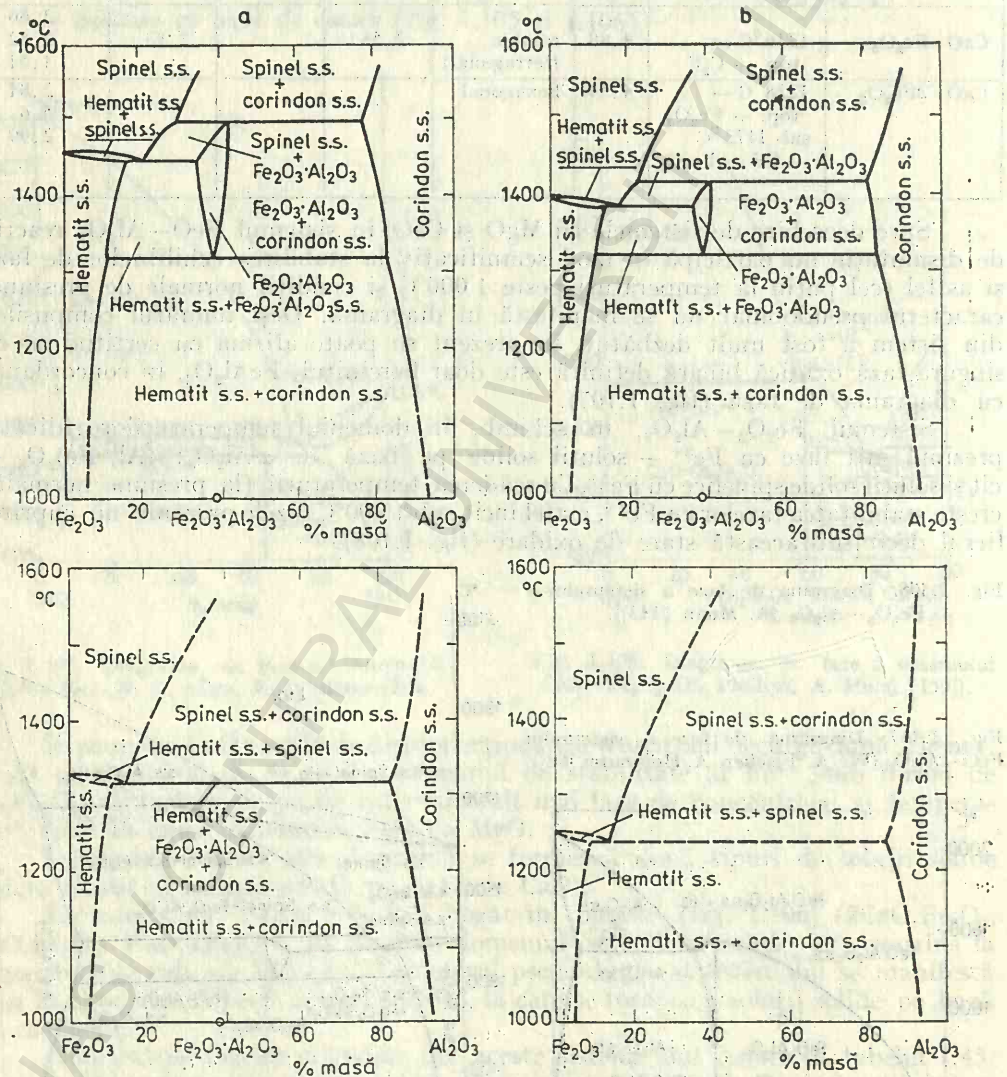


Fig. I.109. Diagrama de fază a sistemului $Fe_2O_3—Al_2O_3$ pentru condiții diferite de presiune parțială a oxigenului:

a. p_{O_2} = 1 atm *b.* p_{O_2} = 0,2 atm

c. p_{O_2} = 0,03 atm *d.* p_{O_2} = 0,03 atm

(A. Muan [141]).

Așa cum se vede, creșterea presiunii parțiale a oxigenului față de condițiile normale ($p_{O_2} = 0{,}2$ atm, fig. I.109 b) duce la lărgirea domeniului de stabilitate a compusului (fig. I.109 a), respectiv la restrîngerea domeniului de stabilitate a fazelor spinelice (care conțin Fe^{2+}). Scăderea presiunii parțiale a oxigenului determină dimpotrivă restrîngerea treptată a domeniului de existență a $Fe_2O_3.Al_2O_3$, care sub $p_{O_2} = 0{,}03$ atm dispare (fig. I.109 c și d). Paralel cu micșorarea domeniului de stabilitate a compusului crește și intervalul de temperaturi în care sistemul prezintă un caracter pseudobinar prin existența și a fazelor cu Fe^{2+}.

CAPITOLUL 8. Echilibre de fază în sisteme ternare cu SiO_2

Ca și în sistemele binare, echilibrele în sisteme mai complexe (ternare, cuaternare etc.) corespund tipurilor de interacțiuni fundamentale între componenții descriși anterior. Dintre particularitățile generale ale sistemelor polinare heterogene subliniem existența a cel puțin unui punct invariant cu o temperatură mai scăzută decît a tuturor celor din sistemele binare componente. Fazele ternare (sau polinare) care se pot forma în asemenea sisteme rezultă ca urmare a uneia din interacțiunile de mai jos:

— formare de compus ternar (polinar);

— formare de soluție solidă ternară (polinară) între: a) componenții sistemului; b) compușii subsistemelor și c) un compus intermediar (binar spre exemplu) și un component al sistemului.

Trecerea în revistă a numeroaselor sisteme descrise în literatură duce la ipoteza că existența unor compuși ternari, spre exemplu, este condiționată de existența a cel puțin unui compus binar în una din cele trei subsisteme binare componente. Astfel diagrama teoretică a unui sistem ternar simplu cu un compus ternar se pare că nu are echivalent real.

Diversitatea mare a sistemelor polinare studiate impune în mod inevitabil o anumită selecție. În alegerea sistemelor prezentate, în continuare s-a urmărit evidențierea factorilor care determină tipul interacțiunii între componenți precum și cuprinderea sistemelor cu importanță pentru chimia și tehnologia silicaților tehnici.

8.1. Sisteme $Me_2O—Me'_2O—SiO_2$ (Me, Me'=Li, Na, K).

Sistemele ternare ale oxizilor alcalini cu SiO_2 pun în evidență deosebit de pregnant rolul important al dimensiunii relative a particulelor în determinarea tipului de interacțiune caracteristic (predominant). Astfel, în cazul perechii cationice $Na^+—K^+$, sistemul se caracterizează prin formarea unor soluții solide ternare parțiale (substituția $Na^+—K^+$ este doar homeomorfă), în timp ce în cazul perechii $Li^+—K^+$ se formează compuși ternari propriu-ziși. În cazul perechii $Li^+—Na^+$ „compusul": $Li_2O.Na_2O.2SiO_2$ este de fapt termenul limită al seriei izomorfe $Na_2O.SiO_2—Li_2O.Na_2O.2SiO_2$ (neavînd de altfel cîmp propriu de cristalizare primară).

Diagramele sistemelor ternare discutate sînt redate în figura I.110, I.111, I.112.

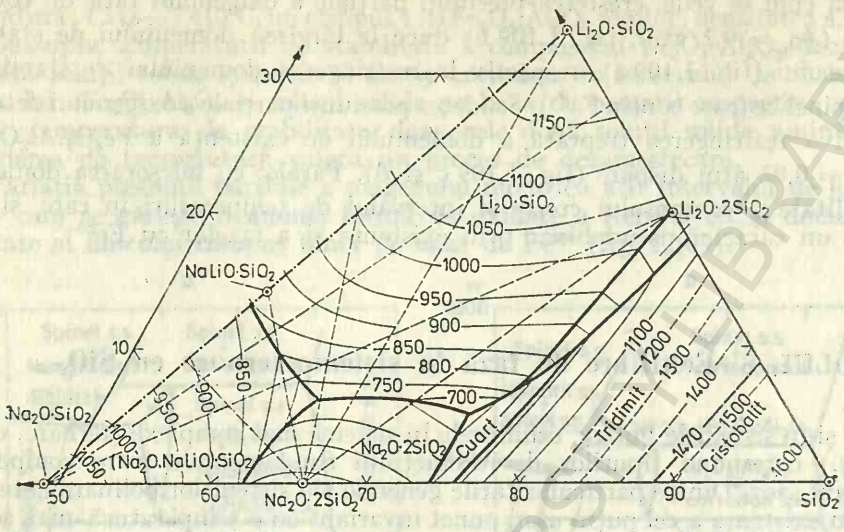


Fig. I.110. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O \cdot SiO_2 - Na_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ (F. C. Kracek [111]).

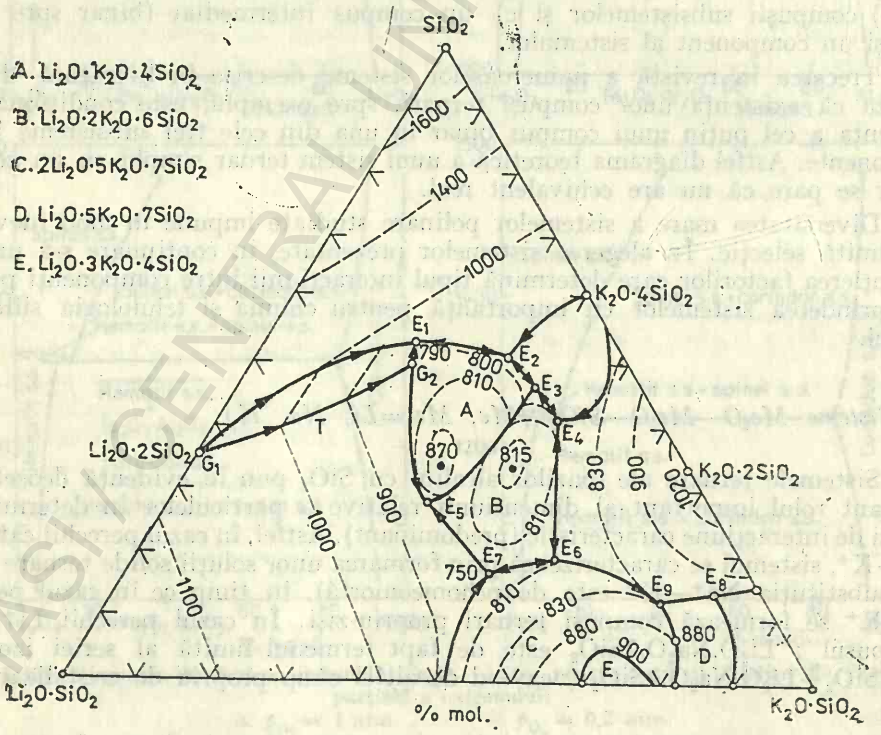


Fig. I. 111. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O \cdot SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ (H.A. Sheybany [202]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

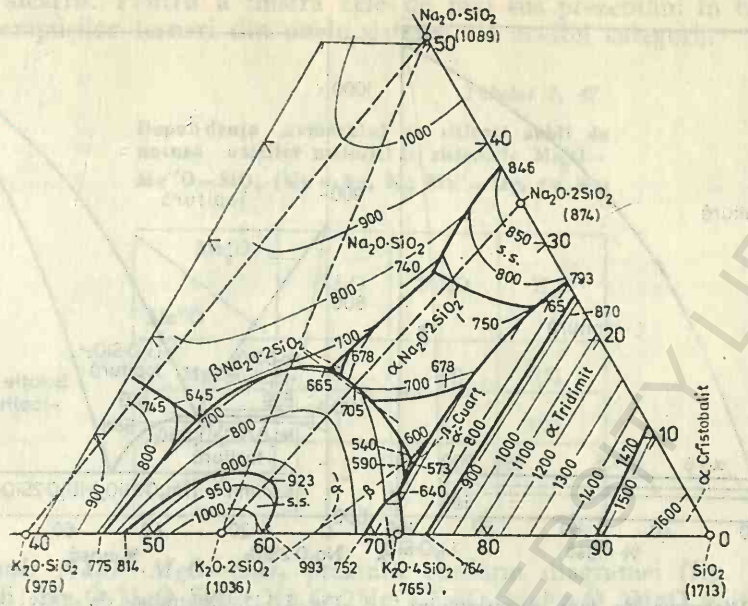


Fig. I. 112. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O - K_2O - SiO_2$ (F.C. Kracek [115]).

Particularitățile sistemului ternar $Li_2O—Na_2O—SiO_2$ sînt ilustrate mai complet prin subsistemele „binare": $Li_2O.SiO_2—Na_2O.SiO_2$, $Li_2O.SiO_2—Na_2O.2SiO_2$ și $Li_2O.2SiO—Na_2O.2SiO_2$ (fig. I.113, I.114, I.115).

Din diagramele de fază prezentate se observă caracterul izomorfiei în sistem și de asemeni că $Li_2O.Na_2O.2SiO_2$ nu reprezintă un compus propriu-zis.

Silicații dubli de litiu și potasiu: $aLi_2O.bK_2O.cSiO_2$ au compoziția $(a:b:c)$: A 1:1:4; B 1:2:6; C 2:5:7; D 1:5:7; E 1:3:4. Dintre aceștia, compusul $Li_2O.2K_2O.6SiO_2$ prezintă 4 modificații polimorfe ($\alpha \overset{500°C}{\rightleftarrows} \beta \overset{250°C}{\rightleftarrows} \gamma \overset{40°C}{\rightleftarrows} \delta$) iar $2Li_2O.5K_2O.7SiO_2$ două modificații cu temperatura de tranziție de 390°C.

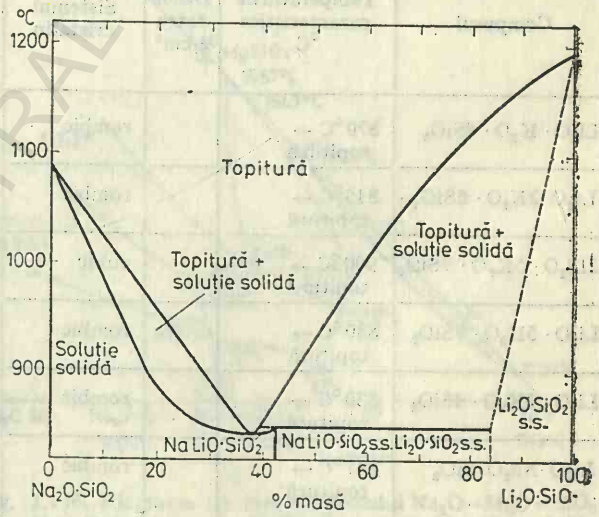


Fig. I. 113. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot SiO_2$ — $Li_2O \cdot SiO_2$ (F.C. Kracek [108])

Unele caracteristici ale fazelor cristaline ternare (inclusiv „compusul" $Li_2O.Na_2O.SiO_2$) sînt prezentate în tabelul I.46.

BIBLIOTECA DE FIZICĂ

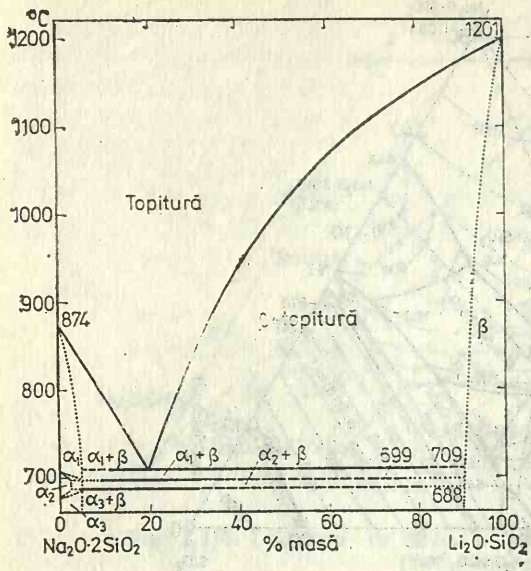


Fig. I.114. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O \cdot SiO_2 - Na_2O \cdot 2SiO_2$ (F. C. Kracek [112]).

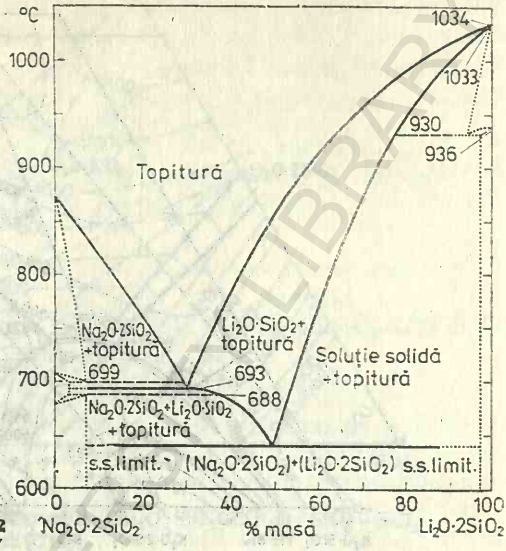


Fig. I.115. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot 2SiO_2 - Li_2O \cdot 2SiO_2$ (F. C. Kracek [112]).

Tabelul I.46.

Unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din sistemele $Li_2O - Me_2O - SiO_2$ (Me = Na, K)

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
$Li_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$	870 °C → topitură		rombic	1,540		1,536	
$Li_2O \cdot 2K_2O \cdot 6SiO_2$	815 °C → topitură		rombic	1,515	1,512	1,51	
$2Li_2O \cdot 5K_2O \cdot 7SiO_2$	900 °C → topitură		cubic		1,540		
$Li_2O \cdot 5K_2O \cdot 7SiO_2$	880 °C → topitură		rombic	1,555		1,550	
$Li_2O \cdot 3K_2O \cdot 4SiO_2$	830 °C → topitură		rombic	1,52		1,515	
$Li_2O \cdot Na_2O \cdot SiO_2$	847 °C → topitură		rombic	1,571	1,557	1,552	

8.2. Sisteme $Me'_2O - Me''O - SiO_2$ ($Me' = Na, K$; $Me'' = Mg, Ca$)

O privire generală asupra sistemelor SiO_2 cu oxizi alcalini și alcalino-pământoși arată că numărul silicaților dubli crește în aceste sisteme o dată cu creșterea razei

cationului alcalin. Pentru a ilustra cele de mai sus prezentăm în tabelul I.47 numărul compușilor ternari din unele sisteme ale acestei categorii.

Tabelul I. 47

Dependența numărului de silicați dubli de natura oxizilor metalici în sistemele Me'_2O—$Me''O$—SiO_2 (Me'=Na, K; Me''=Mg, Ca, Ba)

Me'_2O / $Me''O$	Li_2O	Na_2O	K_2O
MgO	1	3(4)	4(5)
CaO	1	6	7(8)
BaO	—	2	

Sistemul: Na_2O—MgO—SiO_2 prezintă conform diagramei (fig. I.116) trei silicați dubli: $Na_2O.MgO.SiO_2$, $Na_2O.2MgO.2SiO_2$ și $Na_2O.2MgO.6SiO_2$. Alături de aceștia a fost semnalată și o fază cristalină cu compoziția $Na_2O.5MgO.12SiO_2$.

Diagrama de fază a *sistemului: K_2O — MgO — SiO_2* evidențiază patru compuși ternari: $K_2O.MgO.SiO_2$, $K_2O.5MgO.12SiO_2$, $K_2O.MgO.3SiO_2$ și $K_2O.MgO.5SiO_2$ (fig. I.117).

În *sistemul Na_2O—CaO—SiO_2*, cu o importanță deosebită pentru chimia și tehnologia sticlei, au fost identificați 6 compuși ternari: $Na_2O.3CaO.6SiO_2$, $Na_2O.2CaO.3SiO_2$, $2Na_2O.CaO.3SiO_2$, $4Na_2O.3CaO.5SiO_2$, $Na_2O.2CaO.2SiO_2$, $Na_2O.CaO.SiO_2$. Dintre aceștia, devitritul (1:3:6) se formează la devitrifierea sticlelor silico-calco-sodice tehnice.

Diagrama de fază a sistemului (fig. I.118) evidențiază cei 6 compuși amintiți. Domeniul de compoziții important pentru tehnologia sticlei este reprezentat în detaliu în figura I.119.

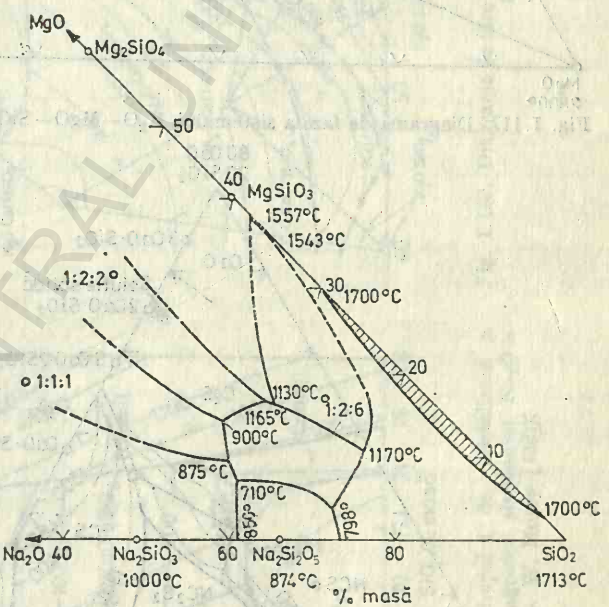


Fig. I.116. Diagrama de faze a sistemului Na_2O—MgO—SiO_2 (O. K. Botvinkin, T. H. Popova, N. S. Manuilova [28]).

În *sistemul: K_2O—CaO—SiO_2*, din care în figura I.120 este redată diagrama de fază a subsistemului: SiO_2—$K_2O \cdot SiO_2$—$2CaO \cdot SiO_2$ au fost puse în evidență următoarele faze cristaline cu compoziția unor compuși ternari: $K_2O \cdot 2CaO \cdot 9SiO_2$, $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, $K_2O \cdot 2CaO \cdot 6SiO_2$, $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$, $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$,

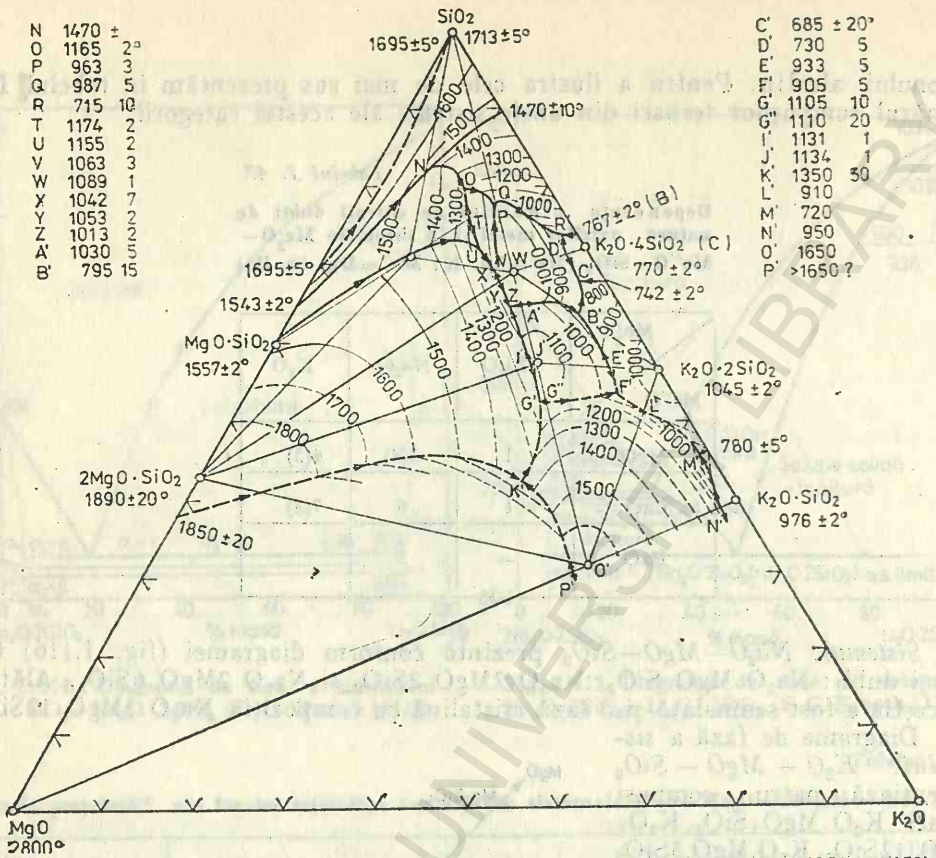


Fig. I.117. Diagrama de faze a sistemului $K_2O-MgO-SiO_2$ (E. W. Roedder [125] p. 152).

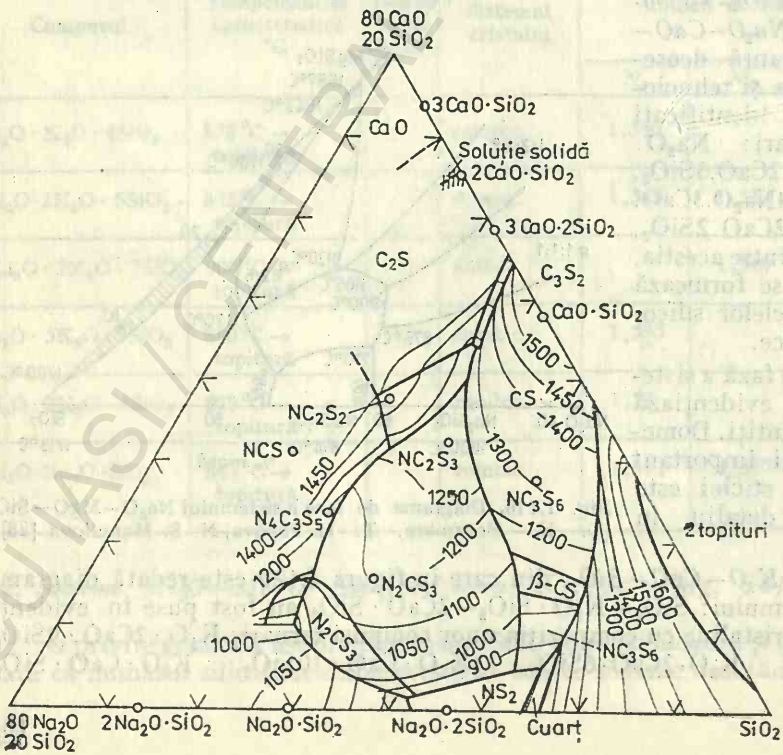


Fig. I.118. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-Ca_2O-SiO_2$ (E. K. Segnit [193]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

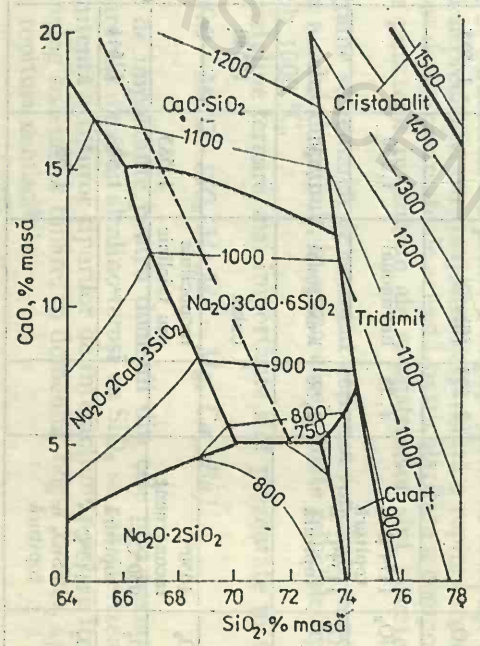


Fig. I.119. Zona cîmpului de cristalizare a devitritului din diagrama sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$ (G. W. Morey [138]).

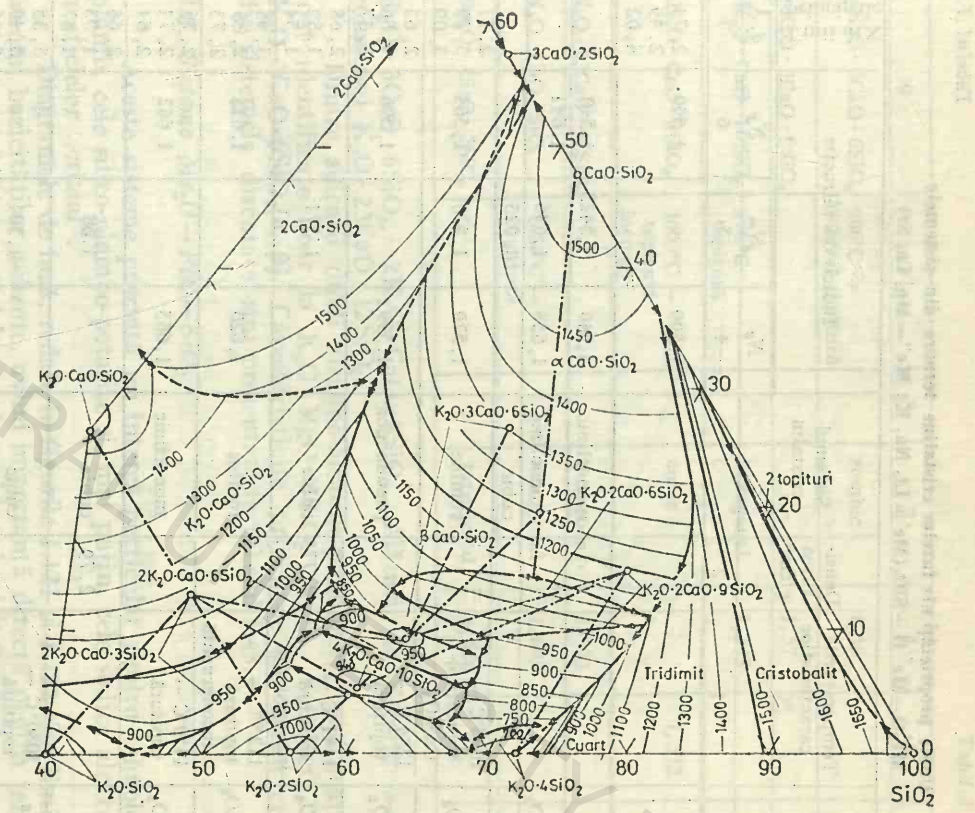


Fig. I.120. Diagrama de faze a sistemului $K_2O \cdot SiO_2-2CaO \cdot SiO_2-SiO_2$ (G. W. Morey, F. C Kracek, N. L. Bowen [125] p. 149).

Unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din sistemele $Me'_2O-Me''O-SiO_2$ (Me' = Li, Na, K; Me'' = Mg, Ca, Sr)

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
0	1	2	3	4	5	6	7
$Li_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$				1,599		1,590	2,73 2,49 4,02
$Na_2O \cdot MgO \cdot 6SiO_2$			monoclinic	1,546	1,5425	1,540	
$Na_2O \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$			monoclinic	1,654	1,646	1,641	
$Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$			cubic		1,523		
$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$	1045°C → topitură + $CaSiO_3$		rombic	1,579	1,570	1,564	2,77 3,30 3,09
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$	1284°C → topitură		pseudocubic	1,599		1,596	2,63 1,86 3,37
$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$	1141°C → topitură incongruentă	2,775	cubic		1,571		2,68 1,89 1,54
$4Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5SiO_2$	1125°C → topitură incongruentă		rombic	1,620		1,618	3,98 2,88 2,73
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$	1450°C → topitură		monoclinic	1,665		1,662	2,76 2,71 2,61
$Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$		2,79	cubic		1,60		2,66 1,53 1,87
α-$K_2O \cdot MgO \cdot 5SiO_2$	1080° C → topitură		cubic		1,501		3,35 5,49 2,65
β-$K_2O \cdot MgO \cdot 5SiO_2$		2,395	(fibros)		1,505		3,25 3,38 5,34
$K_2O \cdot 5MgO \cdot 12SiO_2$	1174°C → topitură	2,58	hexagonal	1,550		1,543	3,25 2,90 2,76
β-$K_2O \cdot MgO \cdot 3SiO_2$	1134°C → topitură	2,56	hexagonal	1,530		1,524	3,10 3,21 2,67
$K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$			cubic		1,540		2,73 1,58 4,48
$K_2O \cdot 2CaO \cdot 9SiO_2$	1050°C incongruent		monoclinic sau triclinic	1,585		1,515	
$2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$	950°C → topitură		"	1,543	1,541	1,535	
$K_2O \cdot 2CaO \cdot 6SiO_2$	1115°C → $CaSiO_3$ + topitură			1,59		1,575	

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.48 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7
α-$K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$	960°C → 1:2:6+topitură		rombic	1,59		1,575	
β-$K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$			„	1,57		1,56	
$4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$	946°C → topitură		hexagonal	1,548		1,537	
$2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$	1005°C → topitură incongr.		cubic		1,572		
$K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$			hexagonal	1,703		1,695	
$K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$	1630°C → topitură		hexagonal	1,605		1,600	
$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2$			tetragonal	1,556		1,552	

$K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$, $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$. Alături de aceștia s-a semnalat și compusul $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$.

Dintre silicații dubli alcalino-alcalino-pămîntoși, modificații polimorfe au fost identificate doar la $K_2O \cdot MgO \cdot 5SiO_2$ (α, β), $K_2O.MgO.3SiO_2$ (α, β) și $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$($\alpha$, β). Caracteristicile principale ale fazelor cristaline ternare din sistemele discutate sînt prezentate în tabelul I.48.

8.3. Sisteme $Me_2O—PbO—SiO_2$

Aceste sisteme prezintă un interes particular pentru tehnologia sticlelor cu plumb, cele silico-plumbo-potasice și, mai puțin, cele sodice alcătuind gama largă a sticlelor „cristal".

Diagramele de fază, redate în figurile I.121 și I.122 sînt limitate doar la domeniul bazicităților scăzute, avînd importanță directă pentru tehnologia sticlelor amintite (stabilitatea sticlelor scade rapid cu bazicitatea lor).

Sistemele se caracterizează printr-o bogăție mare de compuși ternari, unele cu compoziții încă neprecizate, care majoritatea prezintă o topire incongruentă. Echilibrele termice sînt desigur marcate de această particularitate a compozițiilor în sensul că majoritatea punctelor invariante ale subsistemelor sînt situate în cîmpuri învecinate.

Din diagrame se remarcă de asemeni acțiunea fondantă concomitentă a oxidului alcalin și a celui de plumb, în urma căreia toate punctele invariante ternare sînt situate sub 1000 °C.

Fazele cristaline ternare mai importante sînt prezentate în tabelul I.49.

8.4. Sisteme $MeO—Me'O—SiO_2$(Me,Me'=Mg, Ca, Ba)

Deosebit de importante pentru domenii din cele mai variate ale industriei, sistemele ternare ale oxizilor alcalino-teroși cu SiO_2 se caracterizează prin prezența practic concomitentă a tuturor tipurilor de interacțiuni posibile în sisteme oxidice. De asemeni, analog sistemelor binare, în domeniul bogat în SiO_2 apare un domeniu relativ larg de topituri nemiscibile.

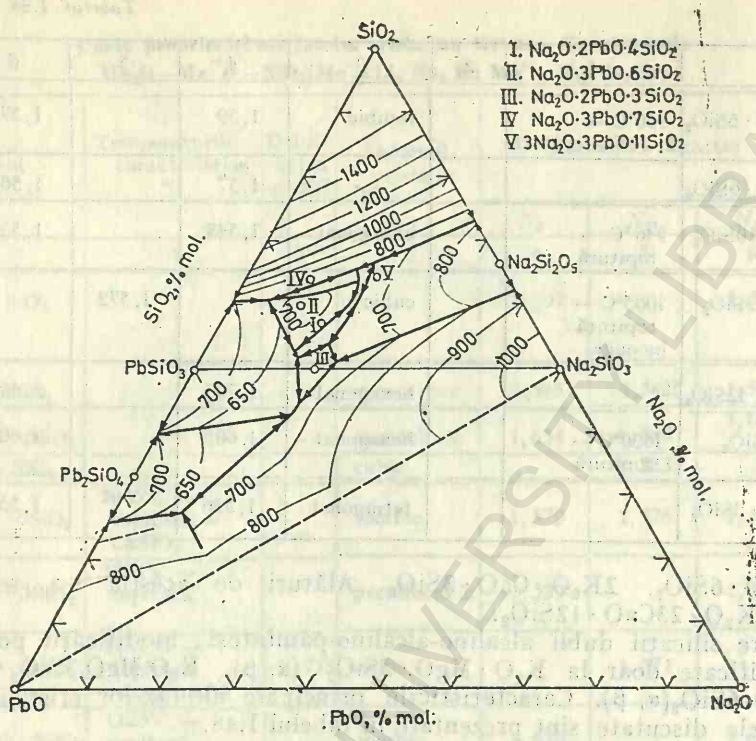


Fig. I.121. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-PbO-SiO_2$ (K. A. Krakau, E. J. Mukhin, M. S. Heinrih [117]).

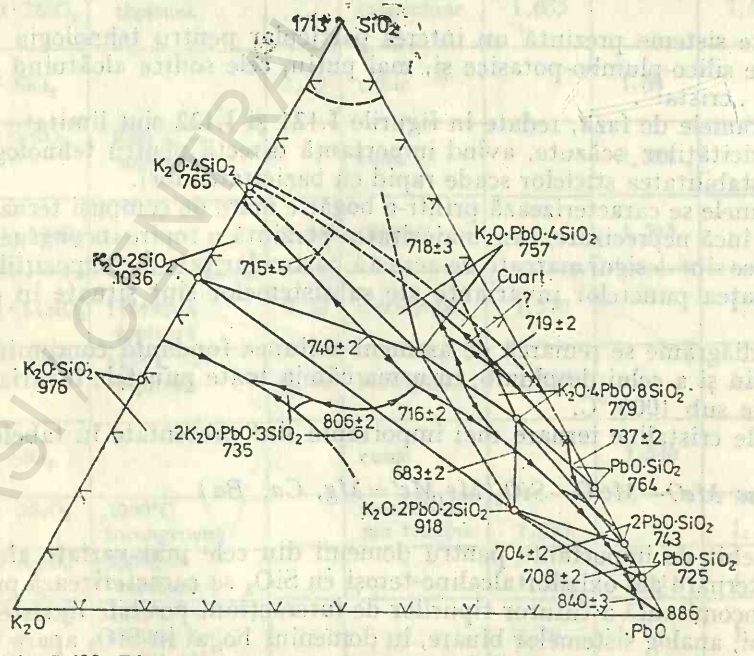


Fig. I.122. Diagrama de faze a sistemului $K_2O-PbO\cdot SiO_2$ (R. F. Geller, E. N. Bunting [70]).

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.49

Unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din sistemele $Me'_2O-PbO-SiO_2$ (Me' = Na,K)

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_p	N_m	d, Å
$3Na_2O \cdot 3PbO \cdot 11SiO_2$	645°C → topitură incongruentă		monoclinic	1,681		1,617	
$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 7SiO_2$	725°C → SiO_2 + topitură		hexagonal	1,75		1,726	
α-$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$	715 °C → topitură		tetragonal	1,707		1,704	
β-$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$	540 °C → α		rombic	1,744		1,719	
$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 4SiO_2$	635°C → topitură incongruentă		rombic	1,782		1,744	
$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 3SiO_2$	615°C → topitură		monoclinic	1,790		1,691	
$K_2O \cdot PbO \cdot 4SiO_2$	757°C → topitură			1,65	1,612	1,59	3,70 3,22 3,08
$K_2O \cdot 4PbO \cdot 8SiO_2$	779° C → topitură			1,79		1,69	8,73 3,52 3,29
$2K_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2$	735°±5 → KP_2S_2 + topitură			~1,67			
$K_2O \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$	918°C → topitură	5,15	hexagonal	1,93		1,72	

După cum rezultă din diagrama de fază a *sistemului MgO—CaO—SiO_2* (fig. I. 123), acesta cuprinde patru silicați dubli de calciu și magneziu: $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, dintre care ultimele două formează soluții solide cu orto, respectiv metasilicați binari.

Cei patru compuși ternari sînt cunoscuți și ca minerale sub denumirea de: merwinit C_3MS_2, akermanit C_2MS_2, monticellit CMS și diopsid CMS_2.

Diagrama de fază a subsistemului $2CaO \cdot SiO_2$—$2MgO \cdot SiO_2$ (fig. I.124) include doi compuși ternari (C_3MS_2 și CMS) și marchează solubilizarea reciprocă cu formare de soluții solide între monticellit și forsterit, respectiv între merwinit și γ-C_2S.

În subsistemul metasilicaților (fig. I.125), unicul compus ternar, diopsidul, formează soluții solide atît cu MS cît și cu CS. Acestea constituie grupa piroxenilor calco-magnezieni.

În condiții variate de temperatură și presiune, silicații dubli de calciu și magneziu pot să sufere transformări reciproce, ca urmare a unei serii de reacții. Efectiv, produsele primare ale reacțiilor în sistemul CaO—MgO—SiO_2 sînt ortosilicații binari

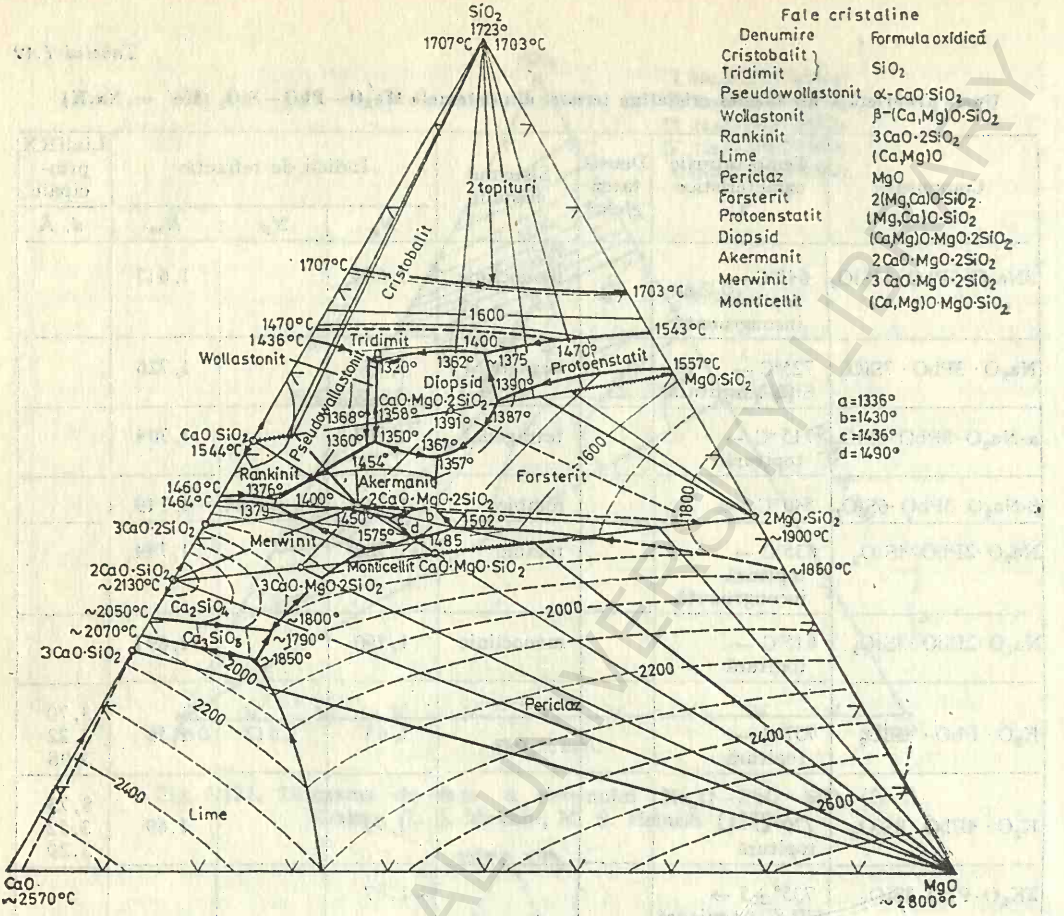


Fig. I.123. Diagrama de faze a sistemului CaO—MgO—SiO_2 (E. F. Osborn, A. Muan [150]).

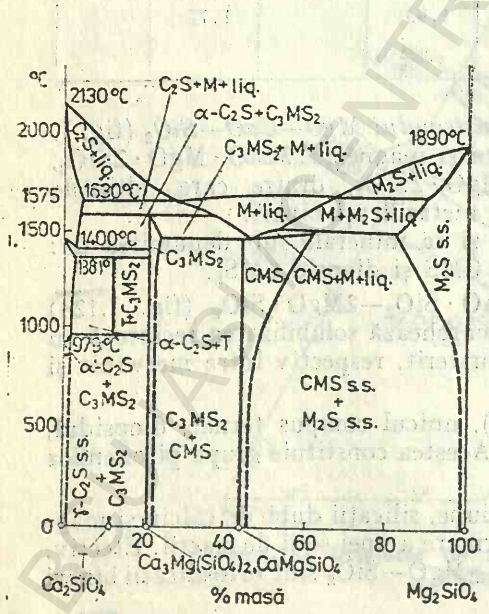


Fig. I.124. Diagrama de faze a sistemului $2CaO \cdot SiO_2$—$2MgO \cdot SiO_2$ (R. W. Ricker, E. P. Osborn [22] p. 162).

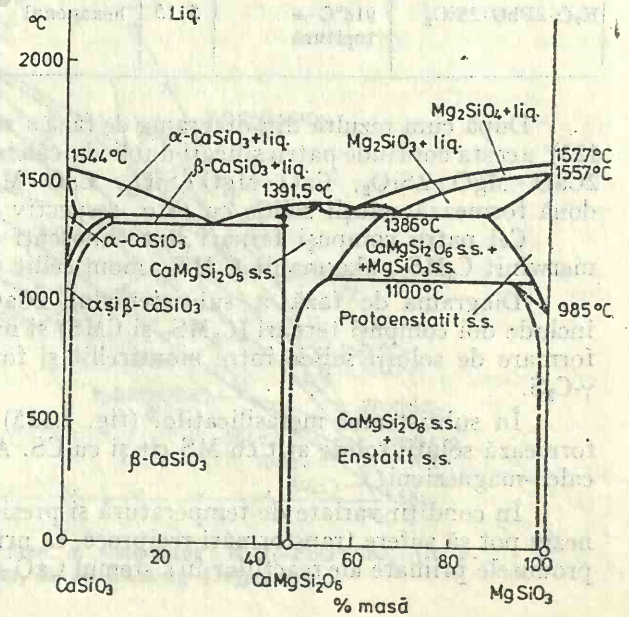


Fig. I.125. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot SiO_2$—$MgO \cdot SiO_2$ (I. F. Schairer, N. L. Bowen [22] p. 162).

BCU ARDEAL CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și numai apoi se formează silicații dubli. Dintre aceste reacții cele mai importante sînt:

$$3CaO + MgO + 2SiO_2 = Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$3Ca_2SiO_4 + Mg_2SiO_4 = 2Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$Ca_2SiO_4 + CaMgSiO_4 = Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$Ca_3SiO_5 + MgSiO_3 = Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$Ca_2MgSi_2O_7 + CaO = Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$CaMg(SiO_3)_2 + 2CaO = Ca_3Mg(SiO_4)_2;$$
$$CaO + MgO + SiO_2 = CaMgSiO_4;$$
$$CaO + Mg_2SiO_4 = CaMgSiO_4 + MgO;$$
$$Ca_3SiO_5 + 2Mg_2SiO_4 = 3CaMgSiO_4 + MgO;$$
$$Ca_2SiO_4 + Mg_2SiO_4 = 2CaMgSiO_4;$$
$$Ca_3Mg(SiO_4)_2 + Mg_2SiO_4 = 3CaMgSiO_4;$$
$$Ca_2MgSi_2O_7 + MgO = 2CaMgSiO_4;$$
$$CaSiO_3 + MgO = CaMgSiO_4;$$
$$MgSiO_3 + CaO = CaMgSiO_4;$$
$$CaMg(SiO_3)_2 + CaO + MgO = 2CaMgSiO_4;$$
$$2CaO + MgO + 2SiO_2 = Ca_2MgSi_2O_7;$$
$$Ca_3Mg(SiO_4)_2 + CaMg(SiO_3)_2 = Ca_2MgSi_2O_7;$$
$$CaMgSiO_4 + CaSiO_3 = Ca_2MgSi_2O_7;$$
$$2CaSiO_3 + MgO = Ca_2MgSi_2O_7;$$
$$CaO + MgO + 2SiO_2 = CaMg(SiO_3)_2;$$
$$CaSiO_3 + MgSiO_3 = CaMg(SiO_3)_2;$$
$$CaMgSiO_4 + SiO_2 = CaMg(SiO_3)_2;$$
$$MgSiO_3 + CaO = CaSiO_3 + MgO;$$
$$Mg_2SiO_4 + 2CaO = Ca_2SiO_4 + 2MgO.$$

Transformarea reciprocă a silicaților dubli în funcție de temperatură și presiune este redată în figura I.126. *Sistemul MgO—BaO—SiO₂* prezintă cinci compuși ternari: $BaO \cdot MgO \cdot 3SiO_2$, $2BaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$, $3BaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ și $BaO \cdot MgO \cdot SiO_2$. Alături de acești compuși a mai fost sintetizat și compusul $BaO \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, cu o structură stratificată.

Spre deosebire de sistemul precedent, acesta nu prezintă soluții solide (fig. I.127).

În *sistemul BaO—CaO—SiO₂* (fig. I.128) se cunosc doi compuși ternari: $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$ și $4CaO \cdot 6BaO \cdot 5SiO_2$, dintre care $C_4B_6S_5$ reprezintă un termen intermediar în seriile discontinue de soluții solide ale ortosilicaților. Spre deosebire de acesta, C_2BS_3 care este analogul din seria metasilicaților, nu formează astfel de

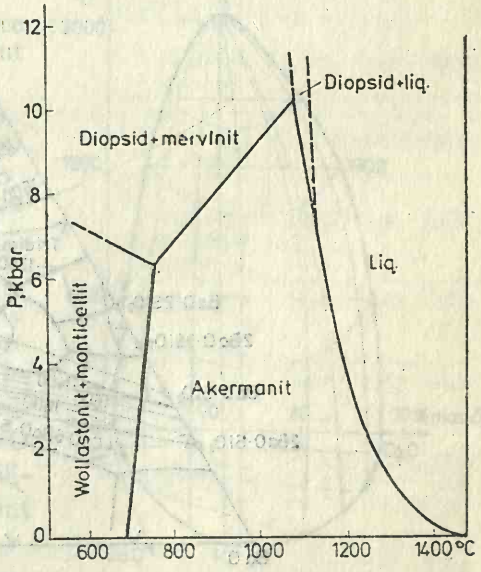


Fig. I.126. Diagrama de stare a silicaților dubli de calciu și magneziu (H. S. Yoder [257], [258]).

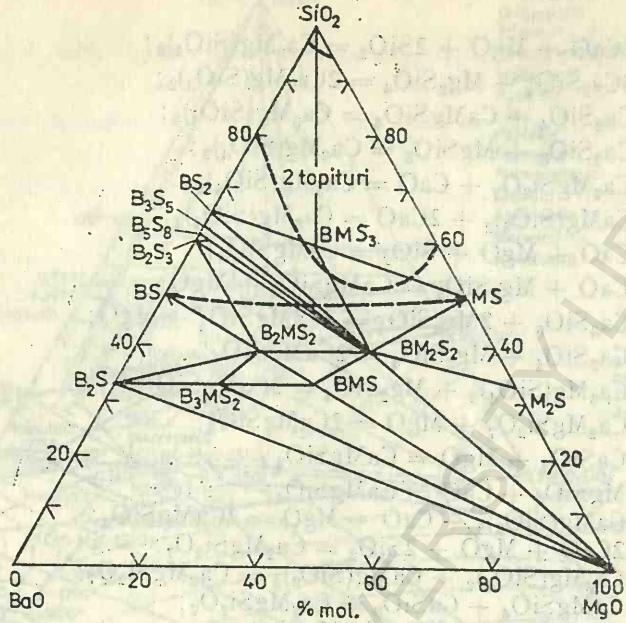


Fig. I. 127. Parageneze în sistemul BaO—MgO—SiO_2 (I.F. Argyle, F. A. Hummel [11]).

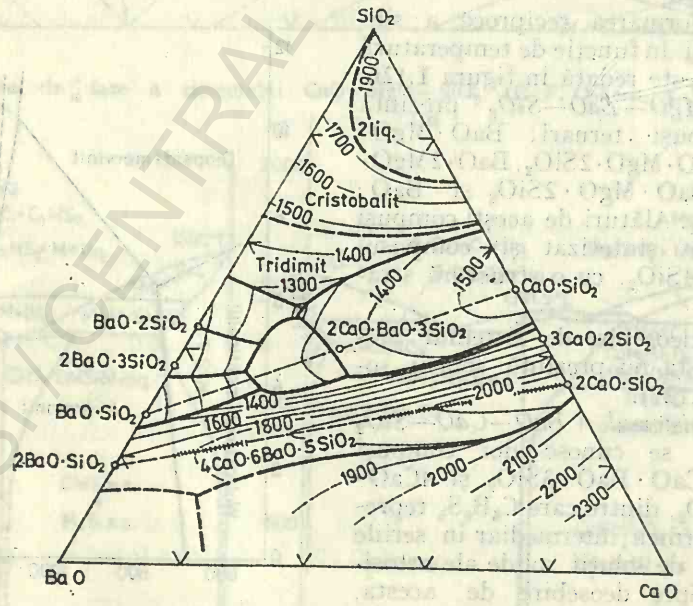


Fig. I. 128. Diagrama de faze a sistemului BaO—CaO—SiO_2 (N. A. Toropov, F. Ya Galakhov, I. A. Bondar [231]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

soluții cu compuși binari marginali. În mod comparativ, cele două subsisteme sînt prezentate în fig. I.129 și I.130.

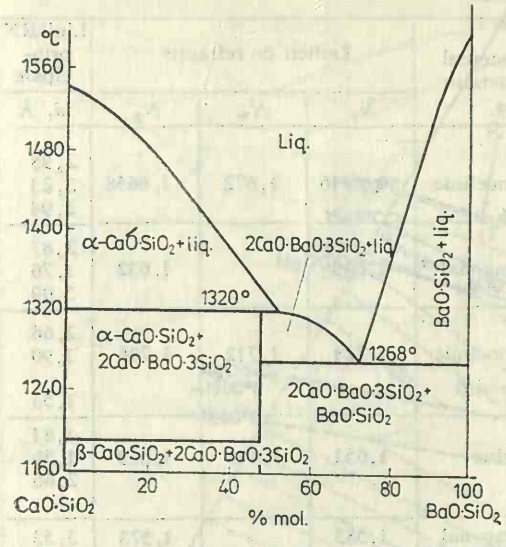


Fig. I.129. Diagrama de faze a sistemului CaO · SiO_2 — BaO · SiO_2 (P. Eskola [59]).

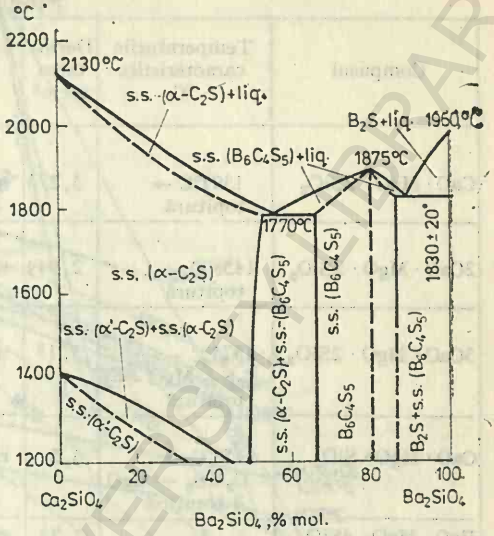


Fig. I.130. Diagrama de faze a sistemului 2CaO · SiO_2 — 2BaO · SiO_2 (N. A. Toropov, N. F. Fedorova [226]).

Ținîndu-se cont de importanța sistemului pentru chimia și tehnologia unor sticle termostabile, în figura I.131 este prezentată diagrama de nemiscibilitate în domeniul bogat în SiO_2 (interesînd tehnologia sticlelor amintite).

Caracteristicile fazelor cristaline ternare mai importante din sistemele discutate sînt prezentate în tabelul I.50.

8.5. Sisteme MeO—FeO—SiO_2 (Me = Mg, Ca)

Ca urmare a relației de izomorfie între Fe^{2+} și Mg^{2+} în *sistemul ternar MgO—FeO—SiO_2* nu apare nici un silicat dublu de fier și magneziu ci doar soluții solide între compușii binari corespunzători respectiv MgO—FeO. Gradul de izomorfism depinde de tipul structural în care se realizează substituția; substituția este continuă în seria ortosilicaților (olivine) și în a oxizilor MeO componenți (wüstite) iar în cea a metasilicaților este doar parțială. Cele arătate sînt ilustrate în figurile I.132, I.133 și I.134.

Raza ionică mai mare a Ca^{2+} determină schimbarea tipului fundamental de interacțiune între componenți față de sis-

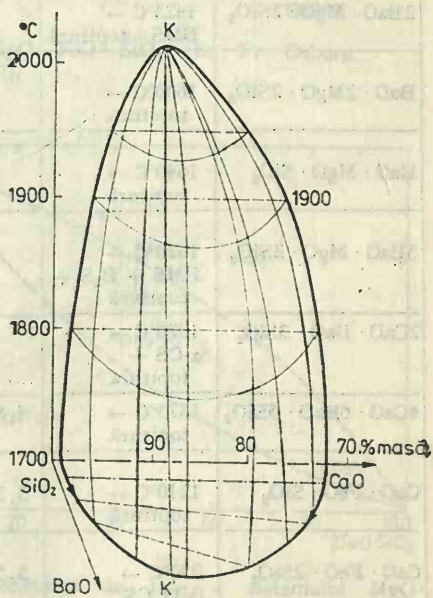


Fig. I.131. Domeniul de nemiscibilitate a topiturilor din sistemul BaO—CaO—SiO_2 (N. A. Toropov, P. F. Galahov [231]).

Tabelul I.50

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemele MeO — Me'O — SiO_2 (Me, Me' = Mg, Ca, Ba, Fe)

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1391°C → topitură	3,275	monoclinic	1,6946	1,672	1,6658	2,98 3,23 2,94
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1458°C → topitură	2,944	tetragonal	1,639		1,632	2,87 1,76 3,09
$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1575°C → C_2S + MgO + topitură	3,15	monoclinic	1,724	1,712	1,706	2,66 1,90 1,53
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	1458°C → C_3MS_2 + MgO + topitură	3,2	rombic	1,653	1,646	1,639	1,81 1,59 2,66
$BaO \cdot MgO \cdot 4SiO_2$		3,22	tetragonal	1,585		1,573	3,53 3,33 3,27
$BaO \cdot MgO \cdot 3SiO_2$	1015°C → BM_2S_2 + topitură		rombic				2,81 2,93 4,05
$2BaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1425°C → BMS + topitură						3,17 2,92 1,94
$BaO \cdot 2MgO \cdot 2SiO_2$	1600°C → topitură						3,20 3,15 2,25
$BaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	1640°C → topitură		hexagonal				3,15 2,63 4,57
$3BaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1620°C → BMS + B_2S + topitură						2,81 2,83 4,05
$2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$	1320°C → α-CS + topitură		hexagonal	1,681		1,668	
$4CaO \cdot 6BaO \cdot 5SiO_2$	1875°C → topitură	4,86		1,771		1,767	
$CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$	1210°C → topitură	3,33	rombic	1,743	1,734	1,696	2,96 2,61 2,69
$CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$	950°C → β-11 CS	3,538	monoclinic	1,7551	1,7318	1,7260	2,97 2,53 2,56
$2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$	775°C → CS + CFS	3,23	tetragonal	1,690		1,673	

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

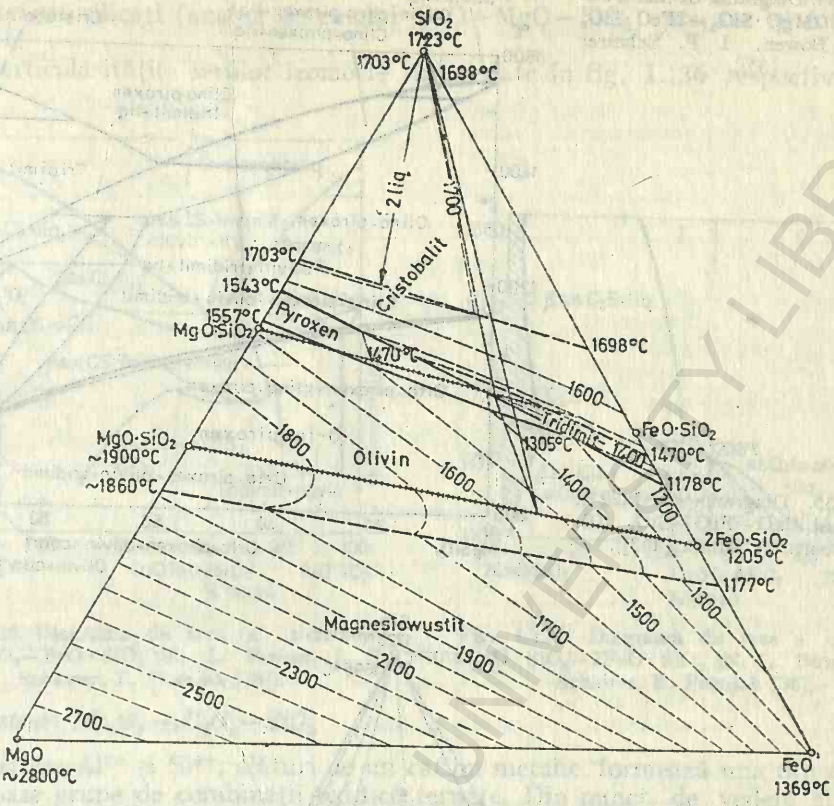


Fig. I.132. Diagrama de faze a sistemului MgO—FeO—SiO_2 (E. F. Osborn, A. Muan [154]).

temul precedent, mai exact sistemul CaO—FeO—SiO_2 prezintă analogie cu sistemul CaO—MgO—SiO_2.

Astfel în cadrul sistemului se cunosc silicați dubli cu aceeași stoechiometrie ca monticelitul, diopsidul și akermanitul, fapt reflectat și de denumirea lor:

$CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$— feromonticelit;

$CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$— ferodiopsid (hedenbergit);

$2CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ — feroakermanit.

Diagrama ternară din figura I.135 pune în evidență doar feromonticelitul, întrucît ceilalți doi compuși sînt incongruenți în fază solidă (caracteristicile lor sînt redate în tabelul I.50).

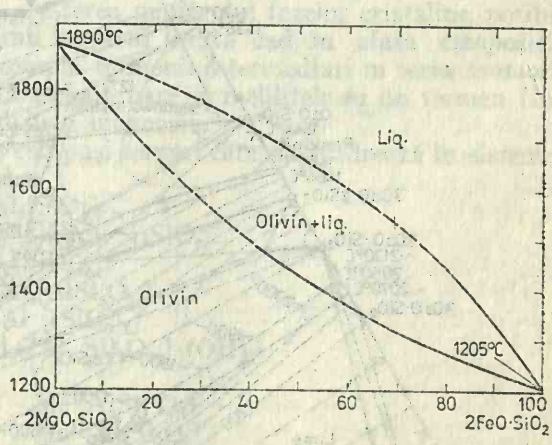


Fig. I.133. Diagrama de faze a sistemului $MgO \cdot SiO_2$—$FeO \cdot SiO_2$ (N. L. Bowen, I. F. Schairer [34])

Fig. I.134. Diagrama de faze a sistemului $2MgO \cdot SiO_2 - 2FeO \cdot SiO_2$ (N. L. Bowen, I. F. Schairer [35]).

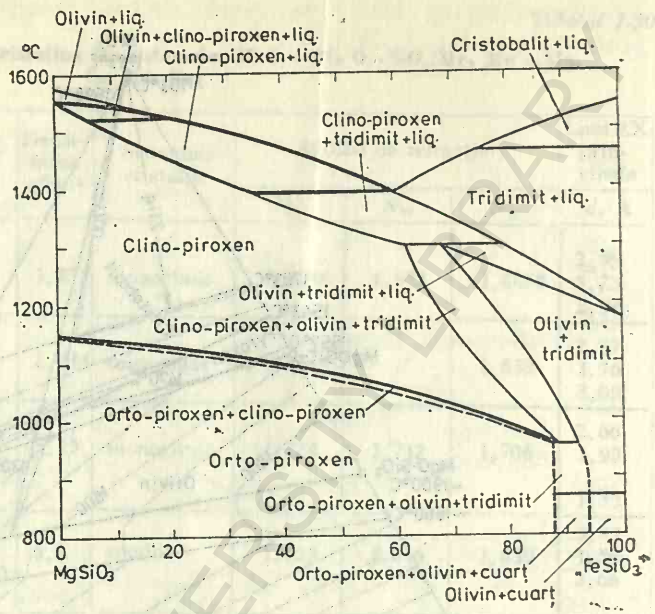
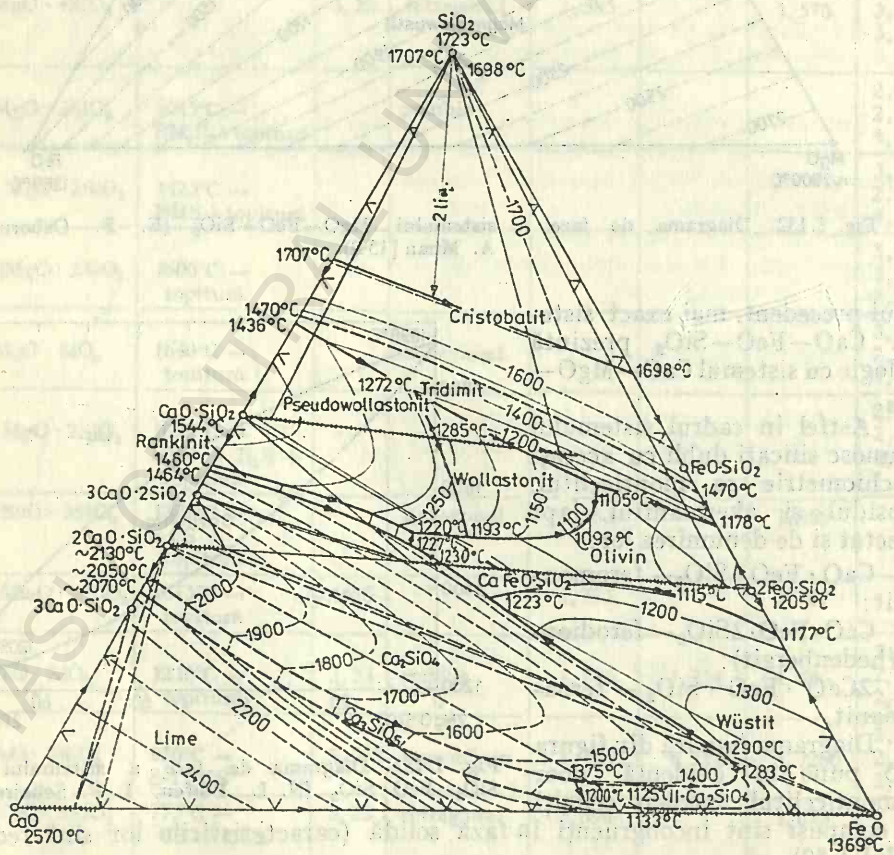


Fig. I.135. Diagrama de faze a sistemului $CaO - FeO - SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [153]).



BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diagrama relevă și existența unor serii parțiale de izomorfie între metasilicați respectiv ortosilicați (analog sistemului $CaO—MgO—SiO_2$) precum și între oxizii MeO.

Particularitățile seriilor izomorfe sînt redate în fig. I.136 respectiv I.137.

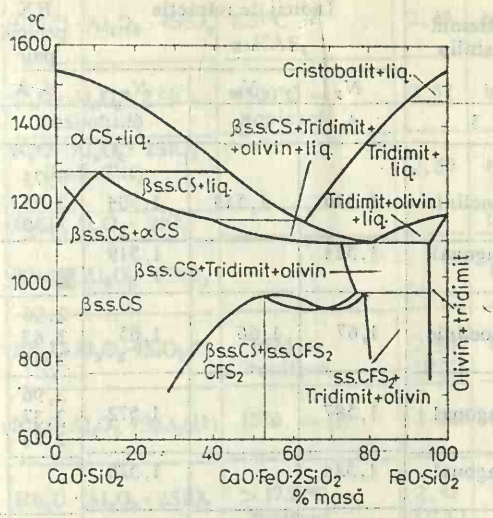


Fig. I.136. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot SiO_2—FeO \cdot SiO_2$ (N. L. Bowen, I. F. Schairer, E. Posnjak [38]).

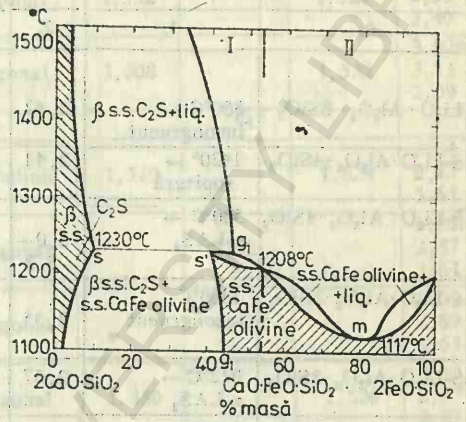


Fig. I.137. Diagrama de faze a sistemului $2CaO \cdot SiO_2—2FeO \cdot SiO_2$ (N. L. Bowen, I. F. Schairer, E. Posnjak [38]).

8.6. Sisteme $Me_xO_y—Al_2O_3—SiO_2$

Compușii cu Al^{3+} și Si^{4+}, alături de un cation metalic, formează una din cele mai numeroase grupe de combinații oxidice ternare. Din punct de vedere structural aceste faze cristaline se încadrează în toate subclasele structurale ale silicaților. Ca importanță, dintre acestea un loc aparte revine aluminosilicaților (Al^{3+} tetracoordinat cu O^{2-}) și în primul rînd filo-(hidratați) și tectoaluminosilicaților.

Relațiile de izomorfism duc la creșterea numărului fazelor cristaline posibile din această categorie, chiar dacă unii termeni limită cad în afara compoziției $Me_xO_y \cdot mAl_2O_3 \cdot n\ SiO_2$. Astfel de exemplu termenii intermediari în seria izomorfă a feldspaților plagioclazi sînt de fapt faze cuaternare iar melilitele au un termen final —akermanitul — silicat dublu de calciu și magneziu.

Grupele cele mai importante de compuși ternari care se încadrează în sistemele $Me_xO_y—Al_2O_3—SiO_2$ sînt următoarele:

a. nezosilicați — granați $Me_3Al_2[SiO_4]_3$
b. sorosilicați — gehlenit $CaO_2Al\ [(Al, Si)SiO_7]$
c. ciclosilicați — beril $Be_3Al_2(SiO_3)_6$
   cordierit $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$
d. inosilicați — spodumen $Li\ Al\ [(SiO_3)_2]$
e. filosilicați — illite $K_{1-1,5}Al_4[(Al, Si)_8O_{20}] \cdot (OH)_4$ (hidratați)
f. tectosilicați — feldspați $Me^I[AlSi, O_8]$
   $Me^{II}[Al_2Si_2O_8]$
   — feldspatoizi
   leucit $K[AlSi_2O_6]$

În tabelul alăturat (I.51) sînt prezentate caracteristicile principalelor combinații cristaline care se încadrează riguros în sistemele $Me_xO_y — Al_2O_3 — SiO_2$.

Unele proprietăți ale aluminosilicaților mai importanți

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$	800°C incongruent	2,42	monoclinic	1,516	1,513	1,504	3,73 3,65 3,50
α-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1420° → topitură	2,41	tetragonal	1,524		1,519	
β-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	500°C → α-LAS_4	3,0—3,2	monoclinic	1,67	1,66	1,65	2,96 2,83 2,48
α-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1400°C incongruent	2,35	hexagonal	1,587		1,572	3,96 3,37 2,74
β-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	972°C → α-LAS_2	2,67	hexagonal	1,524		1,520	
α-$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	1118°C → topitură	2,61—2,62	triclinic	1,542	1,539	1,533	3,18 3,72 3,21
β-$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	700± 25°C → α-NAS_6	2,605	triclinic	1,539	1,533	1,528	3,2 3,78 6,39
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	800°C → incongruent	3,3÷3,5	monoclinic	1,667	1,659	1,655	2,83 2,42 2,92
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (nefelin)	1254°C → α-carnegieit	2,619	hexagonal	1,537		1,533	1,556 3,024 1,384
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (α-carnegieit)	1526°C → topitură		cubic		1,51		4,29 2,61 1,50
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (β-carnegieit)		2,51	triclinic	1,514	1,514	1,509	
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (sanidin)		2,57÷2,58	monoclinic	1,523	1,522	1,517	3,25 3,21 3,75
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (ortoză)	1170°C → KAS_4 + topitură	2,56	monoclinic	1,5236	1,523	1,5188	3,18 4,02 3,80
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (microclin)		2,54	triclinic	1,525	1,522	1,518	3,22 1,80 2,16
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (adular)		2,55	monoclinic	1,525	1,523	1,519	3,313 3,227 1,792
α-$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1686°C → topitură	2,47	cubic		1,485		

Tabelul I.51 (continuare)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
β-$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	620°C → α-KAS_4	2,48	tetragonal	1,509		1,508	5,33 3,42 3,24
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (kaliofilit)	1800°C → topitură	2,61	hexagonal	1,532		1,527	3,09 2,59 3,40
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (kaliofilit)		2,59	hexagonal	1,508		1,532	3,979 3,11 2,59
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$			cubic		1,54		
$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$			monoclinic	1,529		1,524	3,31 2,87 3,61
$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$(I)	1675 → topitură	2,967 (RX)	tetragonal		1,52		3,31 2,87 3,61
$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$(II)	1070 → (I)	2,835	tetragonal		1,481		3,39 2,89 3,63
$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	> 1750°C → topitură	2,42 (RX)	hexagonal	1,530		1,526	3,18 2,67 2,27
$Cs_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$			cubic		1,523		
$Cs_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	> 1750°C → topitură		cubic		1,574		3,23 2,71 2,00
$Tl_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$			cubic		1,637		3,60 3,35 5,54
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (α-indialit)	1460°C → A_3S_2 + topitură	2,50	hexagonal	1,528		1,524	8,5 4,10 3,04
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (β-indialit)	> 1400°C → α-indialit)	2,50	hexagonal	1,541		1,537	2,5 3,03 3,14
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (α-cordierit)	încălzire → indialit	2,49	rombic	1,545		1,535	3,13 8,54 8,45
$2MgO.2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (β-cordierit)	830°C → α-cordierit	2,49	rombic	1,541		1,537	8,54 4,09 3,37
μ-$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	925°C → α-$M_2A_2S_5$	2,59	hexagonal		1,546		3,45 1,86 4,51
Oşumilit ($\sim MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)			hexagonal	1,550		1,546	
$4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1475°C → MA + topitură	3,49	monoclinic	1,711	1,709	1,735	2,01 1,44 2,97
$3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$		3,51	cubic		1,705		1,542 0,7835 2,583

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.51 (continuare)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
α-$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	metastabil	2,74	hexagonal	1,590		1,585	3,80 2,84 2,66
β-$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	metastabil	2,70	rombic	1,584	1,580	1,553	3,21 4,17 4,11
γ-$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1550°C → topitură	2,765	triclinic	1,588	1,584	1,575	3,21 3,19 4,05
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1590°C → topitură	3,038	tetragonal	1,669		1,658	2,846 1,755 1,752
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$				1,685		1,675	
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$		3,4—3,6	cubic		1,735		2,65 1,58 2,96
$SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1765°C → topitură	3,12	triclinic	1,586	1,582	1,574	3,27 3,22 3,43
β-$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (celsian)	1590°C → hexacelsian	3,37	monoclinic	1,600	1,593	1,587	3,29 2,97 3,99
δ-$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (paracelsian)	metastabil	3,31	monoclinic (pseudo-rombic)	1,587		1,570	4,004 3,795 2,990
α-$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (hexacelsian)	1760°C → topitură	3,299	hexagonal	1,571		1,567	7,79 2,90
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1550°C → $Ba + \alpha$-BAS_2 + topitură		hexagonal	1,636		1,628	2,48 3,53 3,33
$8PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	735°C → P_4AS_2 + topitură			2,08		2,04	3,27 1,89 1,74
$4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	837°C → topire incongruentă		hexagonal	1,94		1,93	3,23 2,77 2,12
$6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	811°C → topitură			1,89		1,79	3,56 2,76 3,31
$2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5 \cdot SiO_2$	1200°C → M_3S_2 + topitură		rombic	1,558		1,537	
$3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	1200° C → topitură	4,18	cubic		1,80		2,6 1,56 1,61
$MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$			triclinic	1,626		1,605	
$2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	1210°C topire incongruentă	2,78	rombic	1,574	1,564	1,551	8,54 4,06 3,42
$3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$		4,32	cubic		1,83		2,57 1,54 2,87

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diagrama de fază a *sistemului* $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (fig. I.38) marchează 3 compuși ternari: $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ — petalit, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $Li_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ — spodumen și $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — eucriptit.

Prin cristalizare din topituri nu se formează decît fazele mai sărace în SiO_2 — spodumen și eucriptit—sub formă de soluții solide. Petalitul este incongruent în stare solidă, fiind stabil numai sub 680 °C. Echilibrele termice ale subsistemului SiO_2 — $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ sînt redate în figura I.139.

După cum rezultă și din diagramă, eucriptitul prezintă două modificații cristaline. Spodumenul prezintă alături de formele α și β figurate pe diagramă și o formă γ avînd o structură înrudită cu α-cuarțul.

Faza $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ se obține prin încălzirea lentă pînă la 1200 °C a petalitului natural.

Masele din sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ prezintă un interes particular pentru tehnologia sticlelor și a ceramicii, ca urmare a dilatării foarte mici, nule sau negative, într-un interval relativ larg de compoziții (fig. I.140).

De asemeni, pe baza unor compoziții figurate în diagrama figurii I.141 a se pot obține prin adaos de Ag, Au sau Cu sticle fotosensibile (sensibilizator: SnO_2) Temperaturile de topire pentru aceste compoziții rezultă din figura I.141 b.

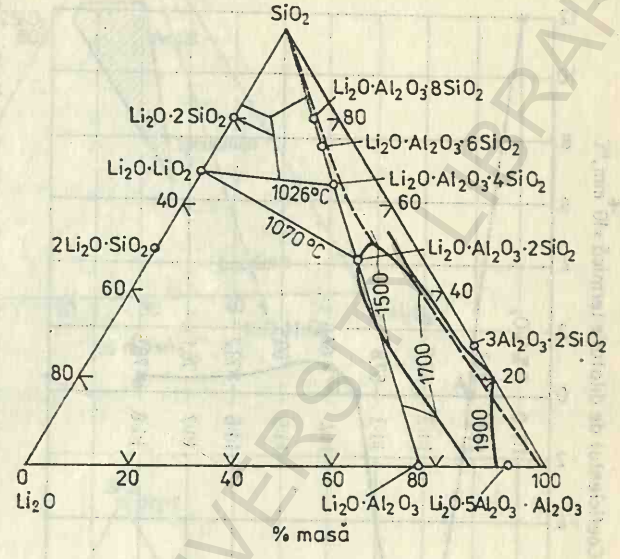


Fig. I.138. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (F. Y. Galahov [69]).

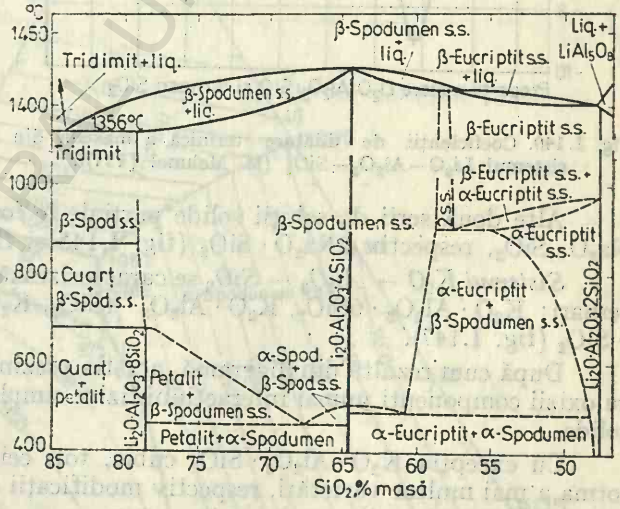


Fig. I.139. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO-SiO_2$ (R. Roy, D. M. Roy, E. F. Osborn [177]).

În *sistemul* $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ se cunosc trei compuși ternari cunoscuți și ca minerale: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — albit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ — jadeit și $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$-nefelin.

Albitul este unul din termenii extremi ai seriei izomorfe a feldspaților plagioclazi. Prezintă două modificații, α și β, ambele de simetrie triclinică. Transformarea

$\alpha \rightleftarrows \beta$ reprezintă un caz tipic al transformării ordine (β) $\rightleftarrows$ dezordine (α). Unii autori rezervă denumirea de albit fazei ordonate, cea dezordonată fiind denumită analbit. Diagrama de fază (fig. I.142) a sistemului nu marchează jadeitul, un compus incongruent în stare solidă care se descompune la 800 °C în nefelin.

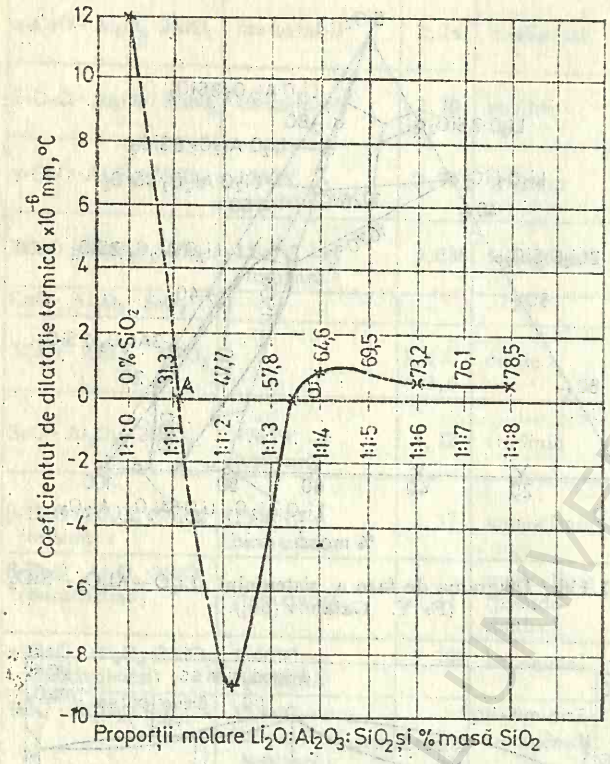


Fig. I.140. Coeficienții de dilatare termică a maselor din sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (M. Mehmel [131]).

Carnegieitul reprezintă forma de temperatură ridicată a nefelinului. Transformarea nefelinului în carnegieit prezintă o particularitate interesantă în sensul că prin încălzire la 1254 °C se formează o fază cubică (α-carnegieit) care prin răcire nu se retransformă în nefelin ci în jur de 600 °C formează o fază triclinică, metastabilă (β-carnegieit), considerată carnegieitul propriu-zis. Față de cele trei modificații amintite, cercetări mai recente sugerează existența și a unei faze rombice numită α-nefelin, care se formează la răcirea α-carnegieitului între 1250° și 800°C.

Digrama evidențiază un domeniu larg de soluții solide având ca punct de confluență $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Între aluminatul de sodiu și $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ izomorfia este continuă iar cu feldspatul este parțială (fig. I.143 și fig. și I.144).

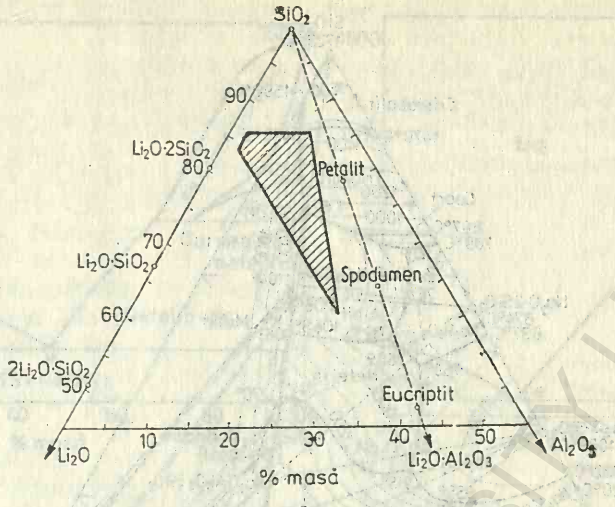
Alte două serii de soluții solide parțiale le formează $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ cu $Na_2O \cdot SiO_2$, respectiv $2Na_2O \cdot SiO_2$ (fig. I.145 și fig. I.146).

Sistemul K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 se caracterizează prin existența a patru compuși ternari: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (fig. I.147).

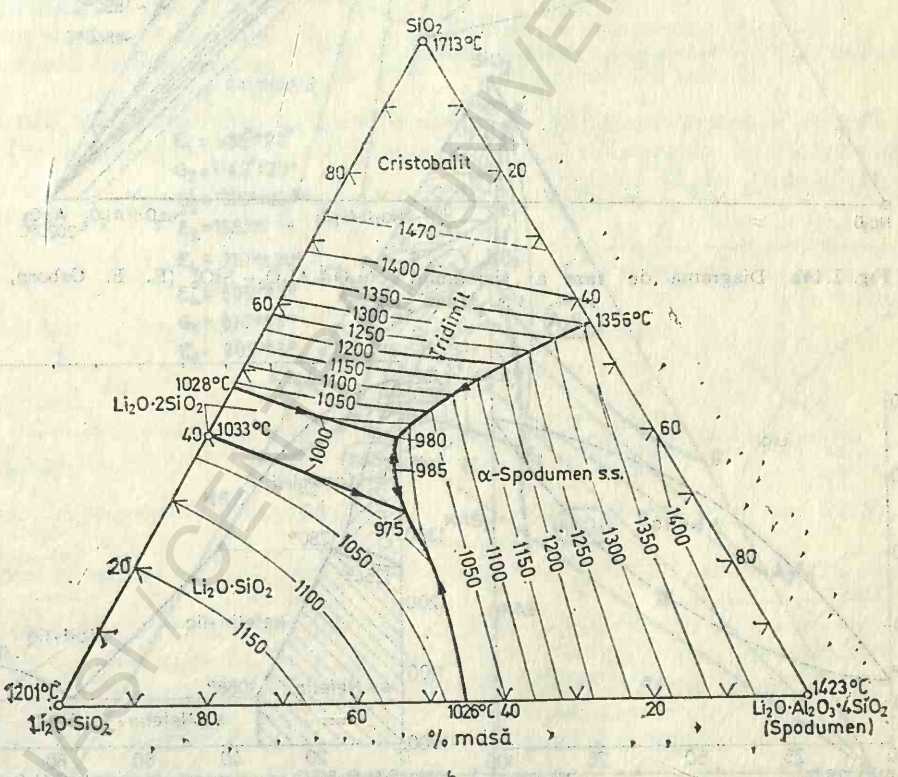
După cum rezultă din diagramă, aceștia prezintă cu compușii binari respectiv cu oxizii componenți numai interacțiuni fizice simple, sistemul fiind lipsit de soluții solide.

Cu excepția $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ cubic, toți ceilalți compuși se prezintă sub forma a mai multor varietăți, respectiv modificații cristaline.

Feldspatul potasic $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ poate exista în mai multe stări structurale, în funcție de condițiile de geneză. La temperaturi ridicate cristalizează sanidinul monoclinic și cu o distribuție a Al^{3+} și Si^{4+} dezordonată în scheletul tridimensional al tectosilicatului. La temperaturi mai scăzute se formează ortoza tot monoclinică în care distribuția cationilor în scheletul tridimensional este însă parțial ordonată. La temperaturi joase se formează microclinul triclinic în care distribuția cationică este ordonată.



a



b

Fig. I.141. *a*. Locul sticlelor fotosensibile în sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (D. Stokey [211]).
b. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O \cdot SiO_2-Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2-SiO_2$ (R. Roy, E. F. Osborn [179]).

BCU "ASTRA" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

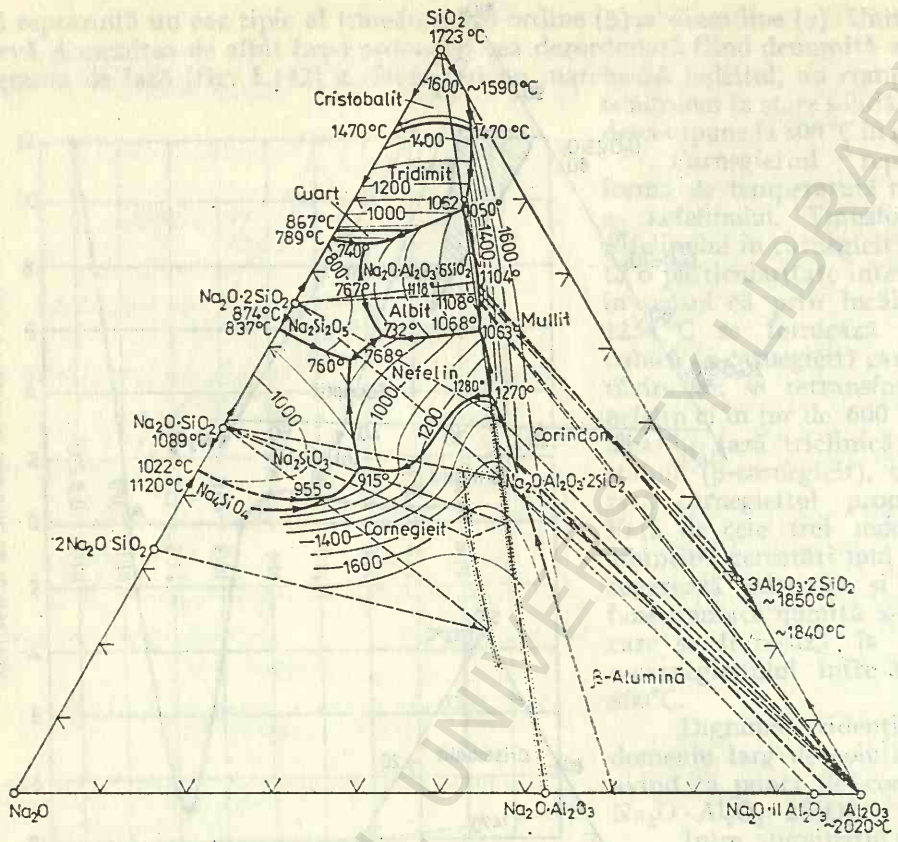


Fig. I.142. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [152]).

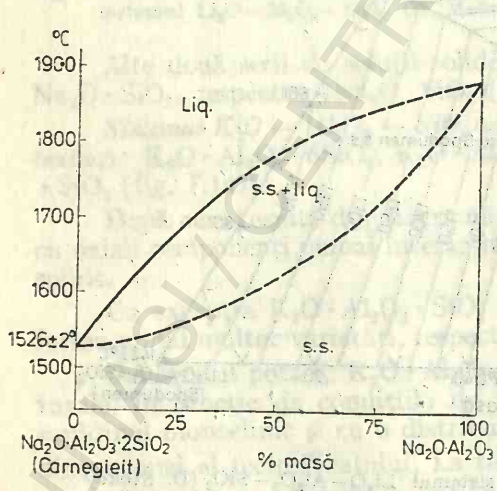


Fig. I.143. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-Na_2O \cdot Al_2O_3$ (I. F. Schairer, N. L. Bowen [223] p. 154).

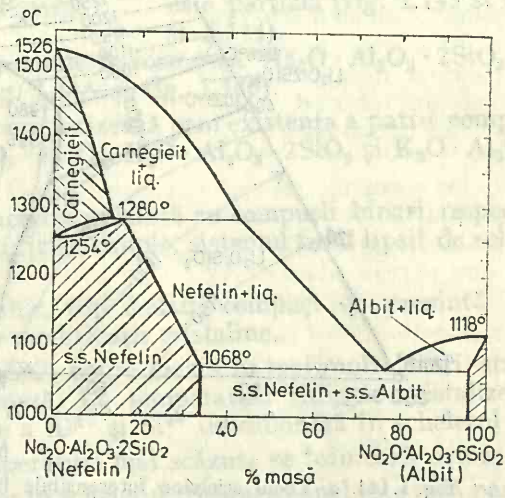


Fig. I.144. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-Na_2O \cdot Al_2O_3-6SiO_2$ (I. W. Greig, T. F. Barth [89]).

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

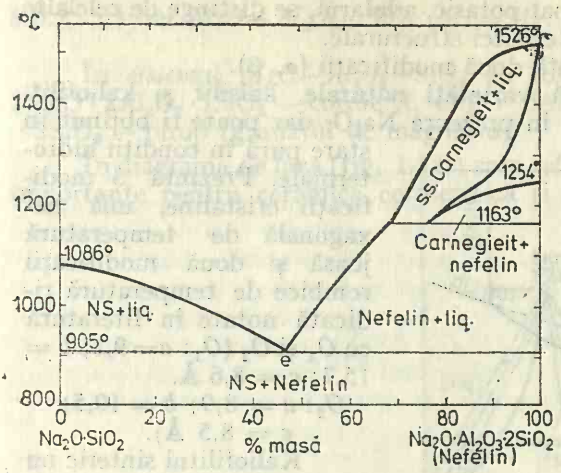


Fig. I.145. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot SiO_2$—$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (C. E. Tilley [219]).

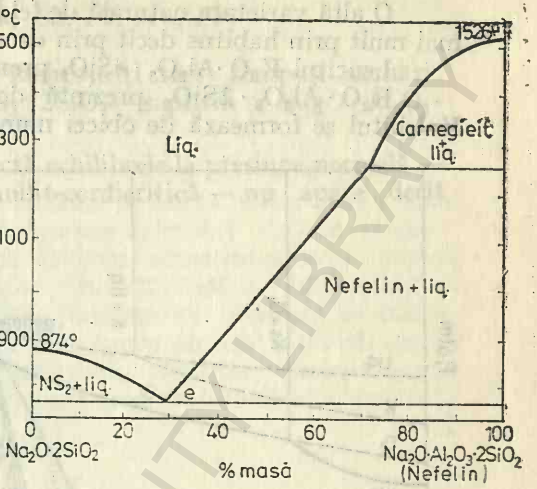


Fig. I.146. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (C. E. Tilley [219]).

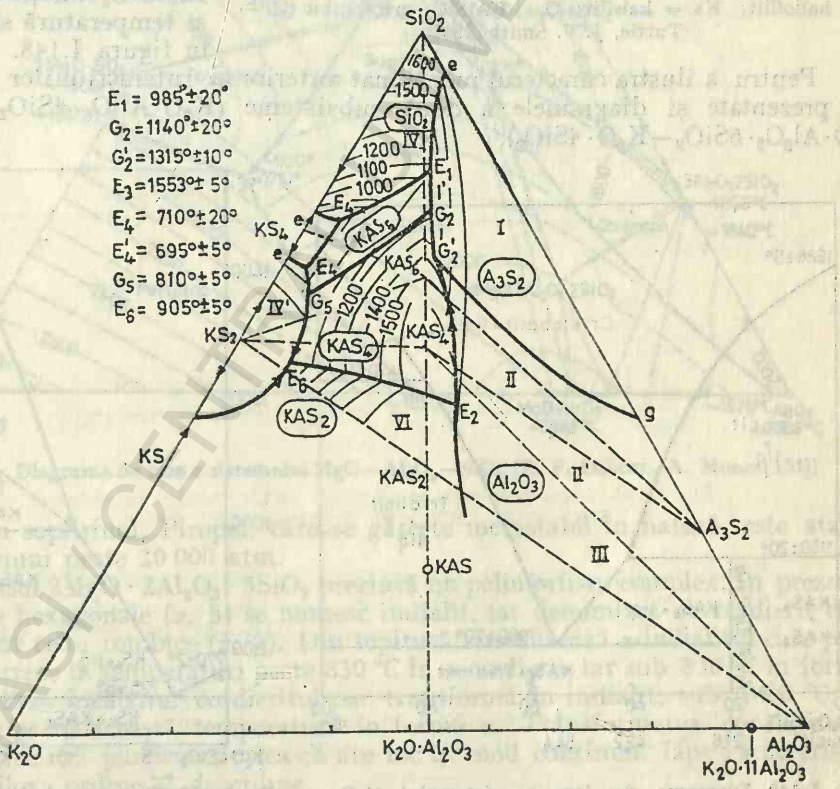


Fig. I. 147. Diagrama de faze a sistemului K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 (J.F. Schairer, N. L. Bowen [184]

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

O altă varietate naturală de feldspat potasic, adularul, se distinge de celelalte mai mult prin habitus decît prin caracteristici structurale.

Leucitul $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ prezintă două modificații (α, β).

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ prezintă două varietăți naturale, kalsilit și kaliofilit. Kalsilitul se formează de obicei numai în prezența Na_2O, dar poate fi obținut în stare pură în condiții hidrotermale. Prezintă 3 modificații cristaline, una hexagonală de temperatură joasă și două modificații rombice de temperatură ridicată notate în literatură cu O_1 și O_2 (O_1: $a = 9{,}1$; $b = 15{,}7$; $c = 8{,}6$ Å.

O_2: $a = 8{,}9$; $b = 10{,}5$; $c = 8{,}5$ Å).

Kaliofilitul sintetic nu este identic cu cel natural, reprezentînd o formă dezordonată a varietății naturale.

Transformările reciproce ale modificațiilor $KAlSiO_4$ funcție de presiune și temperatură sînt indicate în figura I.148.

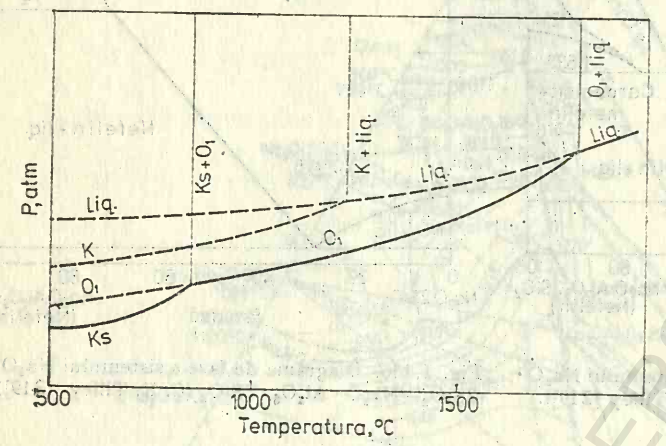


Fig. I.148. Diagrama de stare a $KAlSiO_4$: K = kaliofilit; Ks = kalsilit; $O_1 = KAlSiO_4$ ortorombic (O. F. Tuttle, J. V. Smith [239]).

Pentru a ilustra caracterul menționat anterior al interacțiunilor din sistem sînt prezentate și diagramele a două subsisteme ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - SiO_2$ și $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - K_2O \cdot 4SiO_2$).

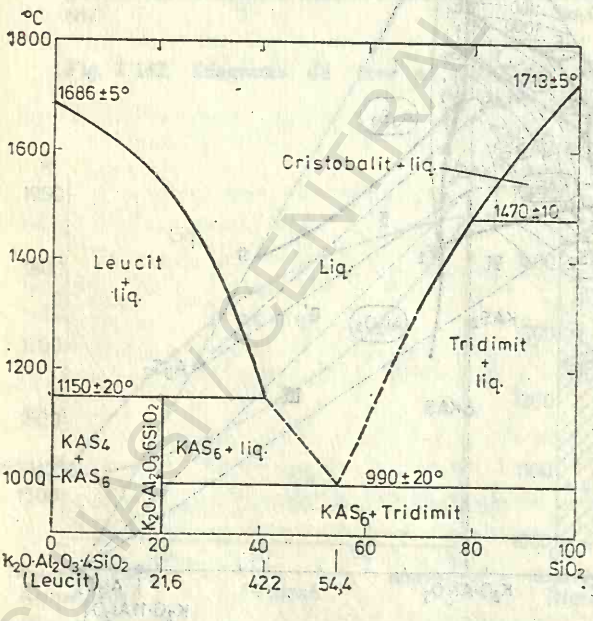


Fig. I.149. Diagrama de faze a sistemului $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - SiO_2$ (J. F. Schairer, N. L. Bowen [185]).

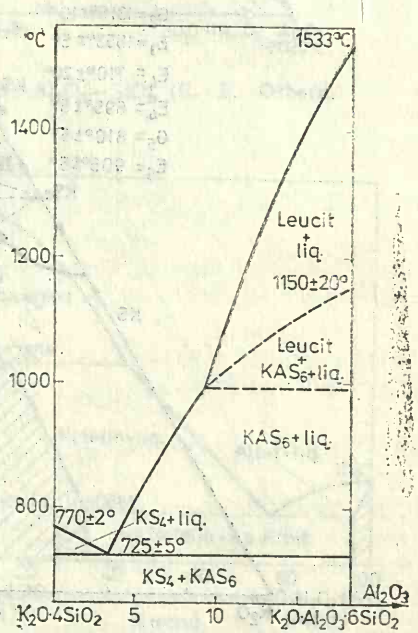


Fig. I.150. Diagrama de faze a sistemului $K_2O \cdot 4SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (J. F. Schairer, N. L. Bowen [186]).

8.6.2. Sisteme $MeO—Al_2O_3—SiO_2$ (Me=Mg, Ca, Ba, Pb, Mn, Fe)

În *sistemul* $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ au fost identificați trei compuși ternari: $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ — cordierit, $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — sapfirin și $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ — pirop (granatul de magneziu).

În diagrama de fază (fig. I.151) care reflectă echilibrele la presiune normală — importante pentru ceramica cordieritică și mullit-cordieritică — nu apare decît

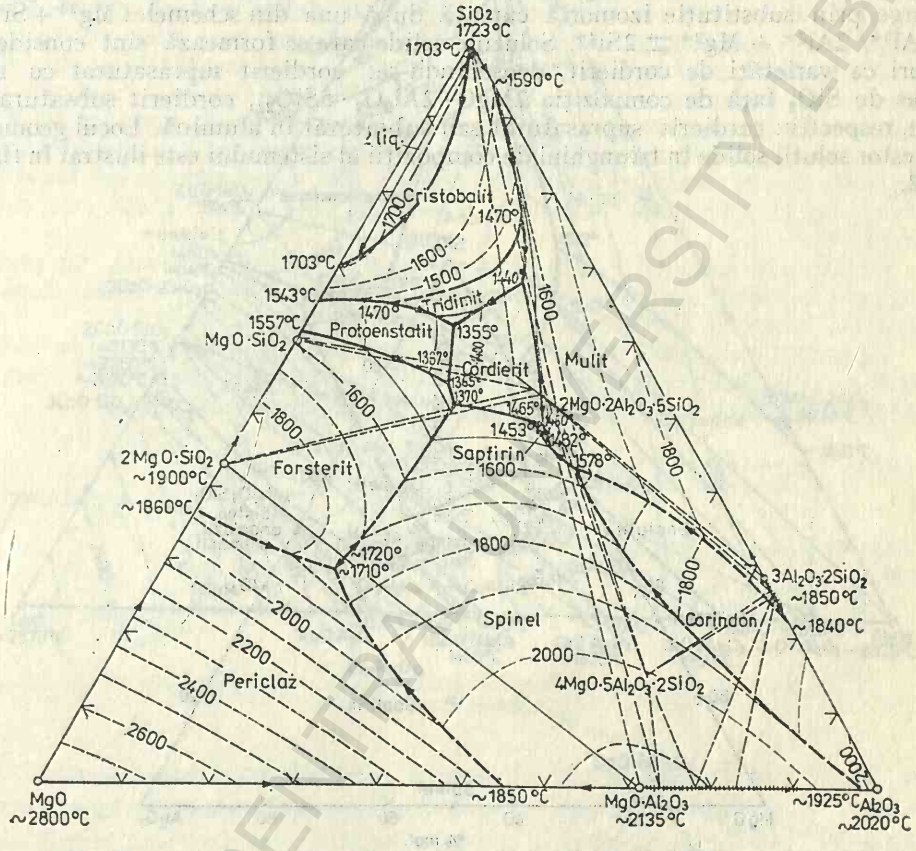


Fig. I.151. Diagrama de faze a sistemului $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [151]).

cordieritul și sapfirinul. Piropul, care se găsește metastabil în natură, este stabil doar la presiuni peste 20 000 atm.

Compusul $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ prezintă un polimorfism complex. În prezent, modificațiile hexagonale (α, β) se numesc indialit, iar denumirea de cordierit este atribuită doar celor rombice (α, β). Din topitură cristalizează α-indialitul care prin răcire lentă trece la temperaturi peste 830 °C în α-cordierit iar sub 830 °C în forma β-cordierit. Prin încălzire, cordieritul se transformă în indialit, sub 1400 °C în forma β iar peste această temperatură în forma α. Transformarea cordieritului în indialit prezintă particularitatea că are loc în mod continuu, fapt caracteristic transformărilor: ordine $\rightleftarrows$ dezordine.

Alături de fazele cristaline menționate în literatură mai sînt descrise unele faze „cordieritice", „faza osumilitică" care se obține prin cristalizarea unei sticle

(cu conținut de SiO_2 mai mare decît în cordierit) între 1050°C—1250 °C, și o „fază petalitică" metastabilă, care rezultă din cristalizarea sticlelor bogate în MgO și SiO_2. Există de asemeni indicații asupra unei faze metastabile cu compoziția variabilă între $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5SiO_2$ și $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, denumită „μ-cordierit", izostructurală cu modificația de temperatură ridicată a spodumenului care se formează la devitrifierea unor sticle sub 925 °C.

Diagrama (fig. I.151) pune în evidență participarea cordieritului la formarea unor soluții solide avînd ca celălalt termen marginal un compus ipotetic „$3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$" („berilul-magnezian"). Realizarea soluțiilor solide respective decurge prin substituție izomorfă cuplată după una din schemele: $Mg^{2+} + Si^{4+} \rightleftarrows 2Al^{3+}$, $2Al^{3+} + Mg^{2+} \rightleftarrows 2Si^{4+}$. Soluțiile solide care se formează sînt considerate uneori ca varietăți de cordierit, deosebindu-se: cordierit suprasaturat cu silice (exces de SiO_2 față de compoziția $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), cordierit subsaturat cu silice, respectiv: cordierit suprasaturat sau subsaturat în alumină. Locul geometric al acestor soluții solide în triunghiul de compoziții al sistemului este ilustrat în figura I.152.

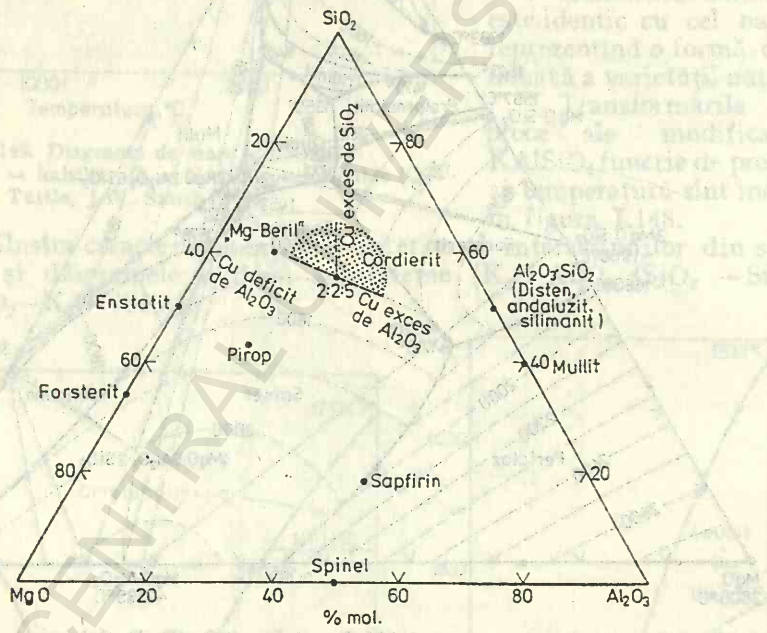
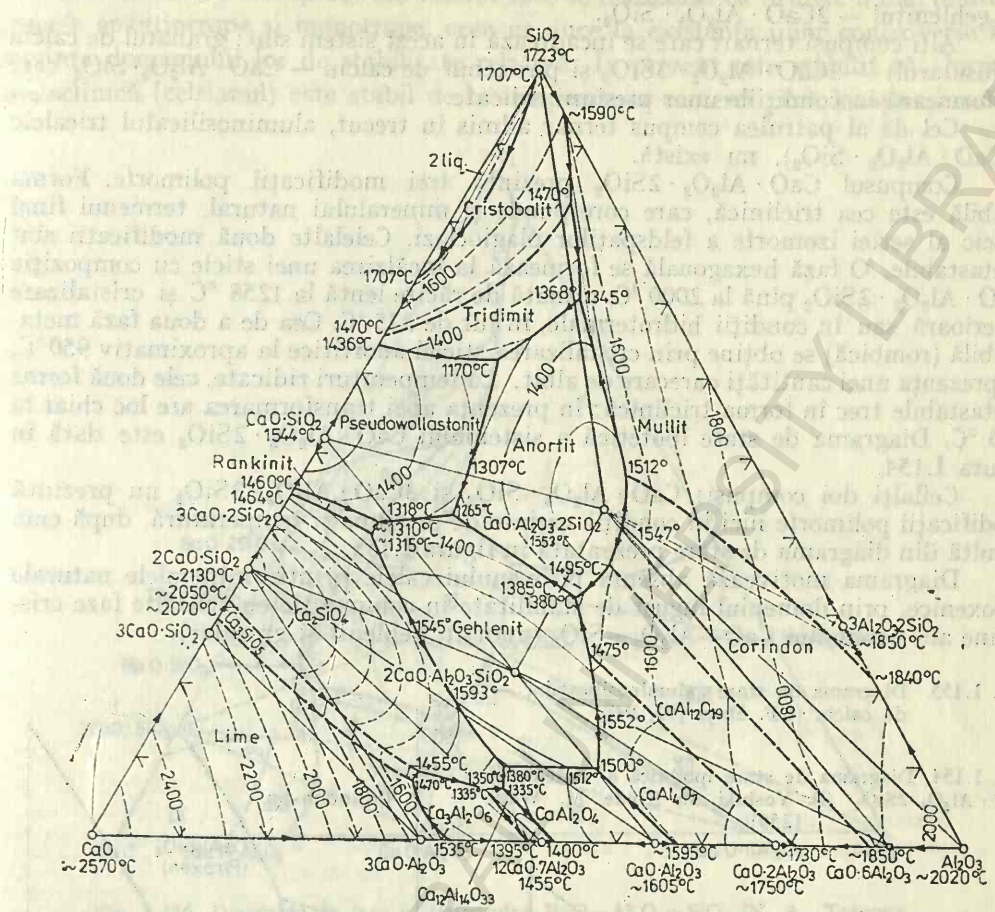


Fig. I.152. Locul geometric al soluțiilor solide ternare în sistemul $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (W. Schreyer [191], [192]).

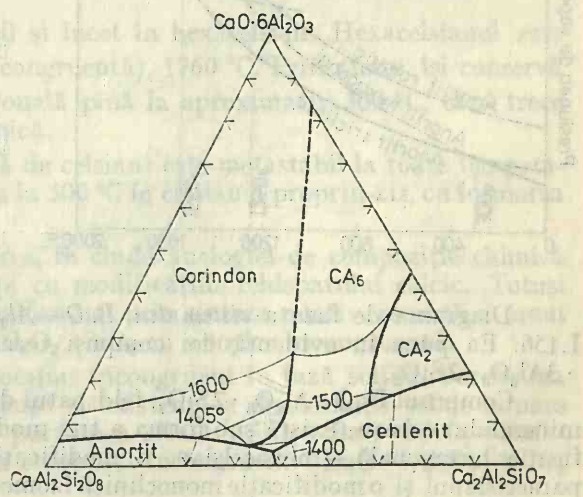
Safirinul, al doilea compus ternar stabil în condiții normale de temperatură, formulat în general ca $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, are de fapt o compoziție variabilă de la $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (pentru varietatea naturală) la $7MgO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (pentru cel sintetic).

Importanța deosebită a *sistemului* $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ pentru chimia și tehnologia cimentului, a zgurilor metalurgice, a ceramicii fine, etc. a făcut din acesta unul din primele și în prezent cel mai studiat sistem oxidic ternar (fig. I.153 a și fig. I.153b).

Diagrama de fază a sistemului (fig. I.153a) cu completările aduse ulterior pentru precizarea domeniului de cristalizare primară a $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (fig. I. 153 b)



a



b

Fig. I.153. *a*. Diagrama de faze a sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [125] p. 219).
b. Diagrama de faze a subsistemului ternar $CaO \cdot 6Al_2O_3 - 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (A. L. Gentile, W. R. Forster [125] p. 220).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

pune în evidență doi compuși ternari congruenți: anortitul — $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și gehlenitul — $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Alți compuși ternari care se încadrează în acest sistem sînt: granatul de calciu (grosularul) — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ și piroxenul de calciu — $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ care se formează în condițiile unor presiuni ridicate.

Cel de al patrulea compus ternar admis în trecut, aluminosilicatul tricalcic ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), nu există.

Compusul $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ prezintă trei modificații polimorfe. Forma stabilă este cea triclinică, care corespunde și mineralului natural, termenul final calcic al seriei izomorfe a feldspaților plagioclazi. Celelalte două modificații sînt metastabile. O fază hexagonală se formează la încălzirea unei sticle cu compoziția $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ pînă la 2000 °C, urmată de răcire lentă la 1258 °C și cristalizare ulterioară sau în condiții hidrotermale, în jur de 375 °C. Cea de a doua fază metastabilă (rombică) se obține prin cristalizarea sticlei anortitice la aproximativ 950 °C, în prezența unei cantități oarecare de albit. La temperaturi ridicate, cele două forme metastabile trec în forma triclinică; în prezența apei transformarea are loc chiar la 700 °C. Diagrama de stare ipotetică a sistemului $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este dată în figura I.154.

Ceilalți doi compuși: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ și $3CaO \cdot Al_2O_3 : 3SiO_2$ nu prezintă modificații polimorfe nici în condiții variate de presiune și temperatură, după cum rezultă din diagrama de stare prezentată în figura I.155.

Diagrama motivează absența piroxenului calcic printre mineralele naturale piroxenice, prin domeniul îngust de stabilitate în comparație cu celelalte faze cristaline ale sistemului $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (anortit, gehlenit și grosular).

Fig. I.155. Diagrama de stare a aluminosilicaților de calciu (I.F. Hays [93, 94]).

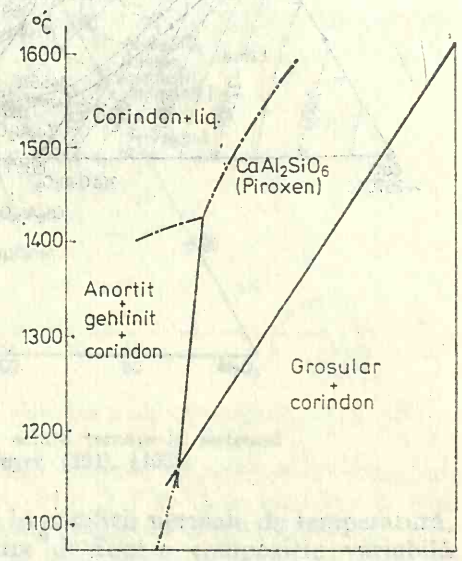


Fig. I.154. Diagrama de stare ipotetică a sistemului $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (B. Yoshiki, Sh. Koide, M. Waki [259]).

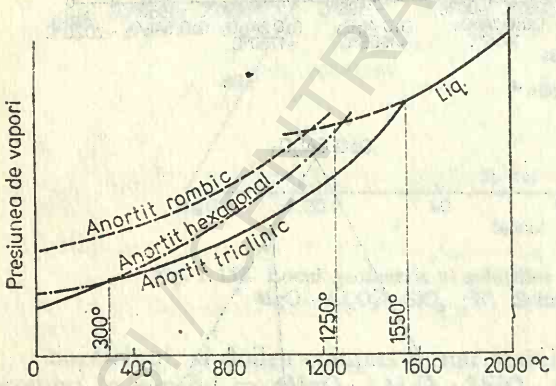


Diagrama de faze a *sistemului* $BaO—Al_2O_3—SiO_2$ este prezentată în figura I.156. Ea pune în evidență doi compuși ternari: $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Compusul $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, feldspatul de bariu, întîlnit în natură sub forma mineralului celsian, există sub forma a trei modificații cristaline distincte: o modificație hexagonală — hexacelsian, o modificație monoclinică (pseudorombică) — paracelsianul și o modificație monoclinică izomorfă cu ortoza—celsianul propriu-zis.

Transformările reciproce ale acestor faze se realizează ca urmare a mai multor procese enantiotrope și monotrope, ceea ce duce la existența unor controverse în privința domeniului lor de stabilitate relativă. În prezent este stabilit că forma monoclinică (celsianul) este stabil de la temperatura camerei pînă la aproximativ

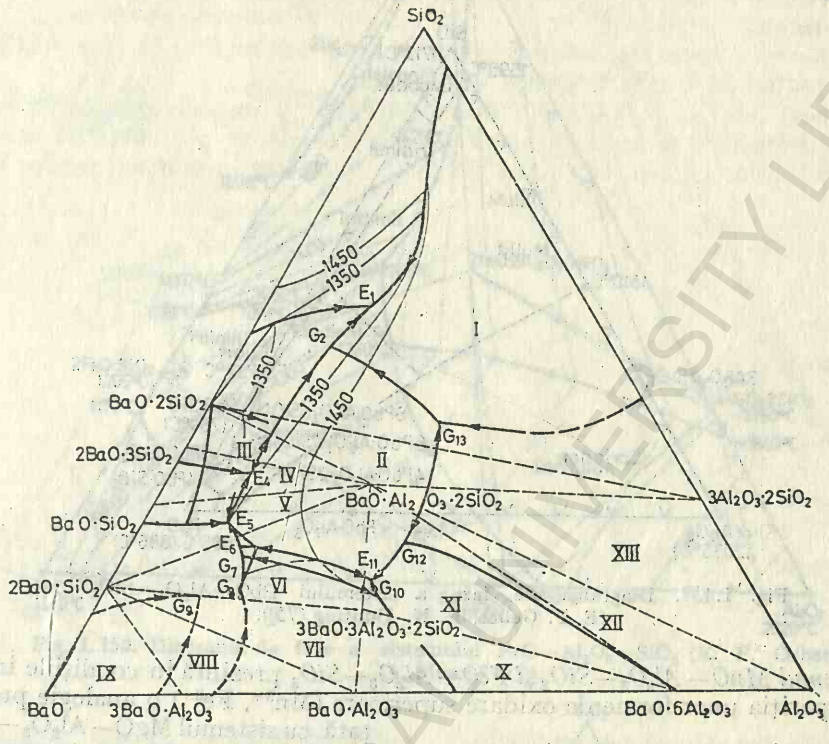


Fig. I.156. Diagrama de faze a sistemului $BaO—Al_2O_3—SiO_2$ (N. A. Toropov, F. Y. Galahov, I. A. Bondor [209], p. 346).

1590 °C, cînd se transformă reversibil și încet în hexacelsian. Hexacelsianul este stabil pînă la temperatura de topire (congruentă), 1760 °C. Prin răcire, își conservă (metastabil-subrăcit) structura hexagonală pînă la aproximativ 300 °C, cînd trece reversibil și rapid într-o formă rombică.

Paracelsianul (varietate naturală de celsian) este metastabil la toate temperaturile. El se transformă monotrop deja la 500 °C în celsianul propriu-zis, cu formarea intermediară a hexacelsianului.

Modificațiile feldspatului de bariu, în ciuda analogiei de compoziție chimică și sistem cristalografic, nu sînt izotipi cu modificațiile feldspatului calcic. Totuși asemănarea celor două sisteme se manifestă și prin sinteza relativ recentă a unui aluminosilicat de bariu ternar $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ cu o topire incongruentă.

$3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este un compus incongruent în fază solidă. Cercetarea detaliată a sistemului a pus în evidență și existența a două soluții solide ternare (nesemnalată de diagramă): una în porțiunea $2BaO \cdot 3SiO_2—BaO \cdot 2SiO_2—BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și cea de a doua între compusul incongruent $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și $BaO \cdot SiO_2$.

Sistemul $PbO - Al_2O_3 - SiO_2$, important pentru chimia și tehnologia sticlelor cu plumb, prezintă trei compuși ternari: $8PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și $6PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Diagrama sistemului redată în figura I. 157 este studiată doar pentru porțiunea bogată în PbO (fig. I. 158).

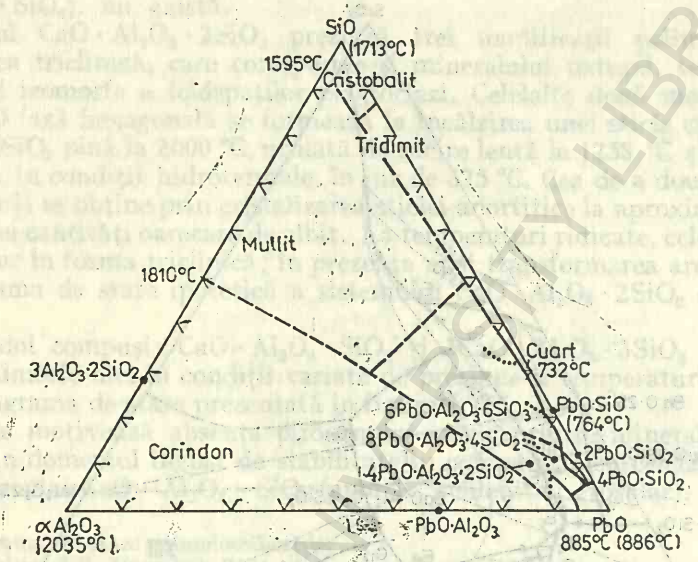


Fig. I.157. Diagrama de faze a sistemului $PbO - Al_2O_3 - SiO_2$ (R. F. Geller, E. N. Bunting [75]).

Sistemul $MnO - Al_2O_3 - SiO_2$ *și* $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ prezintă în condițiile în care se evită apariția unor forme de oxidare superioare (Mn^{3+}, Fe^{3+}) o analogie pronunțată cu sistemul $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Astfel pentru ambele sisteme sînt cunoscute faze de tip granat: $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (spessartin), $3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (almandin) și de tip cordierit: $2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, $2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (cordierit de mangan respectiv de fier).

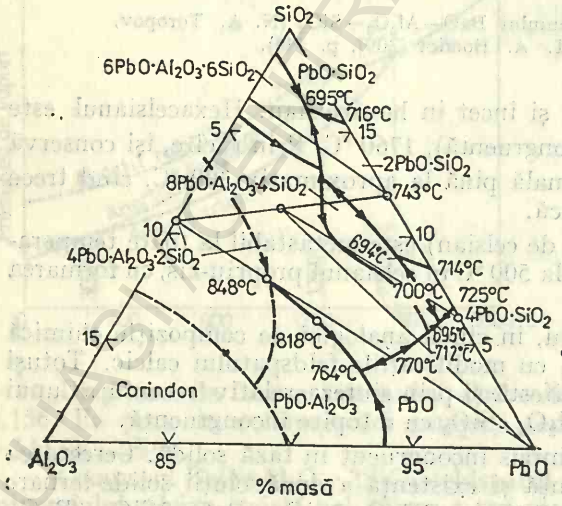


Fig. I.158. Diagrama de faze a sistemului $PbO - Al_2O_3 - SiO_2$ cu un conținut mai mare de 80% greut. PbO (R. F. Geller, E. N. Bunting [74]).

Este interesant de remarcat că, spre deosebire de Mg și Fe, în cazul MnO se cunoaște un aluminosilicat de tipul anortitului: $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (anortitul de mangan), în schimb nu se cunosc compuși de tip safirin.

Diagramele din figurile I.159 și I.160 arată un cîmp de cristalizare primară mult mai mic pentru cordieritul de fier și mangan decît pentru cordieritul propriu-zis.

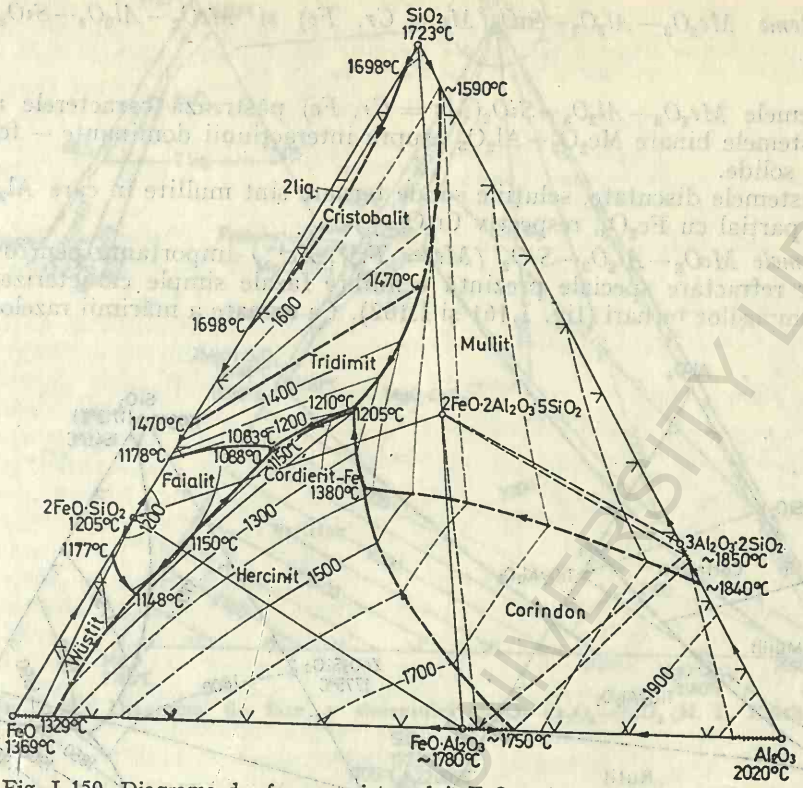


Fig. I.159. Diagrama de faze a sistemului $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [155]).

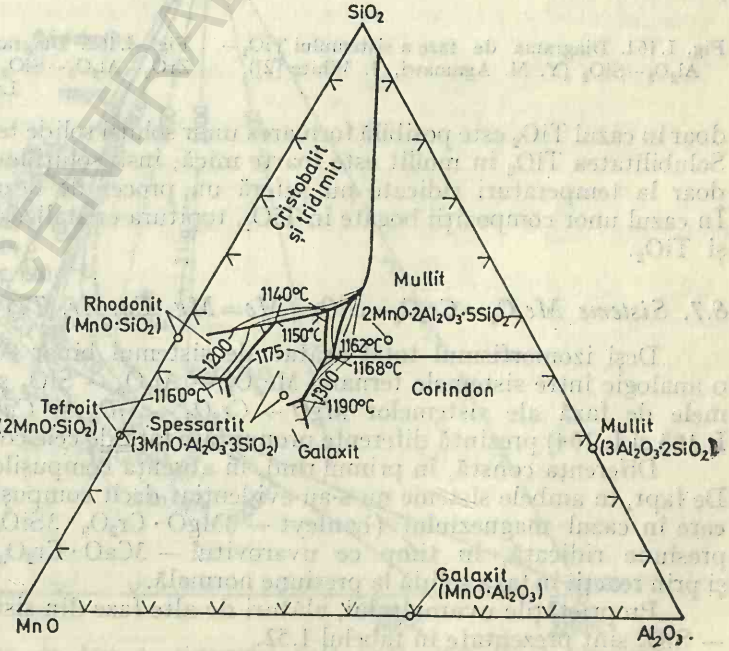


Fig. I.160. Diagrama de faze a sistemului $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ (R. B. Snow [206]).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREȘTI

8.6.3. Sisteme $Me_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ($Me = Cr$, Fe) și $MeO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ($Me = Ti$, Zr).

Sistemele $Me_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ($Me = Cr$, Fe) păstrează caracterele menționate la sistemele binare $Me_2O_3-Al_2O_3$ asupra interacțiunii dominante — formarea de soluții solide.

În sistemele discutate, soluțiile solide ternare sînt mullite în care Al_2O_3 este substituit parțial cu Fe_2O_3, respectiv Cr_2O_3.

Sistemele $MeO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ($Me = Ti^{4+}$, Zr^{4+}) importante pentru tehnologia unor refractare speciale prezintă echilibre fazale simple caracterizate prin absența compușilor ternari (fig. I.161 și I.162). Ca urmare a mărimii razelor ionice

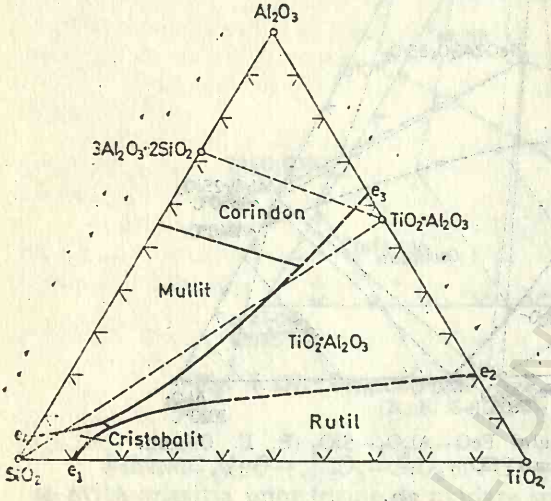


Fig. I.161. Diagrama de faze a sistemului $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ (Y. M. Agamawi, J. White [2]).

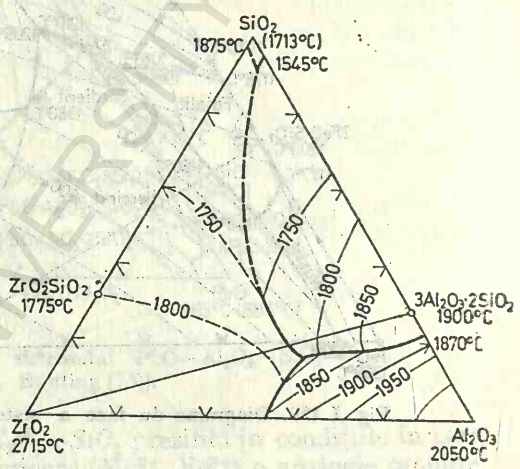


Fig. I.162. Diagrama de faze a sistemului $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ (P. P. Budnikov, A. A. Litvakovskii [43])

doar în cazul TiO_2 este posibilă formarea unor soluții solide ternare pe bază de mullit. Solubilitatea TiO_2 în mullit este foarte mică, însă soluțiile solide care se formează doar la temperaturi ridicate nu suferă un proces de dezamestecare prin răcire. În cazul unor compoziții bogate în TiO_2, topitura cristalizează cu formare de mullit și TiO_2.

8.7. Sisteme $Me_xO_y-Cr_2O_3-SiO_2$ ($Me=Mg$, Ca, Zr, Ti)

Deși izomorfismul total arătat de sistemul binar $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ar sugera o analogie între sistemele ternare $Me_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$ și cele cu Cr_2O_3, diagramele de fază ale sistemelor $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$ și $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ (fig. I. 163 și I. 164) prezintă diferențe pronunțate față de cele corespunzătoare cu Al_2O_3.

Diferența constă, în primul rînd, în absența compușilor ternari caracteristici. De fapt, în ambele sisteme nu s-au evidențiat decît compuși ternari de tipul granat care în cazul magneziului (hanleyt — $3MgO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$) se formează doar la presiune ridicată, în timp ce uvarovitul — $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ — se formează și prin reacții în fază solidă la presiune normală.

Proprietățile uvarovitului, alături de alte faze din sisteme $Me_xO_y-Me_2O_3-SiO_2$ sînt prezentate în tabelul I.52.

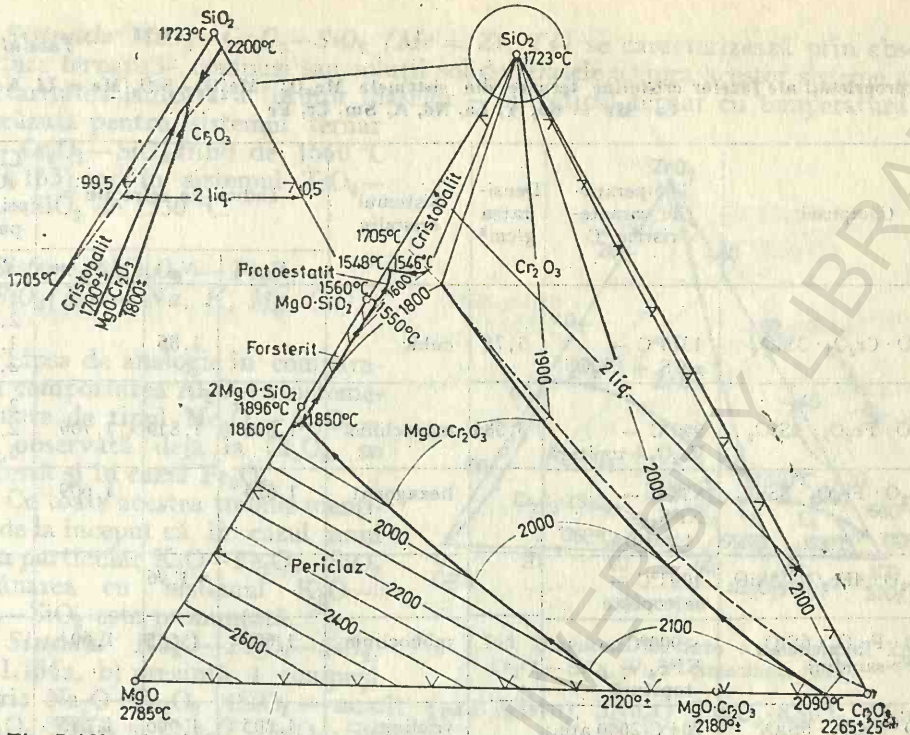


Fig. I.163. Diagrama de faze a sistemului $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$ (M. L. Keith [105].

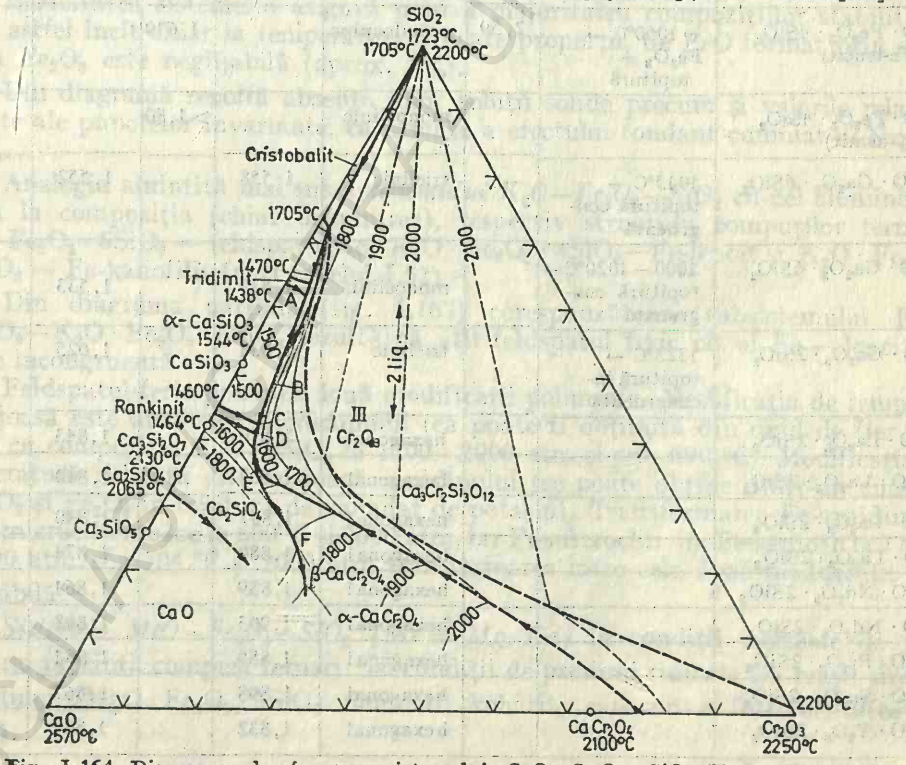


Fig. I.164. Diagrama de faze a sistemului $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ (F. P. Glasser, E. F. Osborn [82]).

BCU LIBRARY

Tabelul I.52

Unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din sistemele Me_xO_y—Me'_2O_3—SiO_2(Me = Li, Na, K, Ca; Me' = Ga, Y, La, Nd, A, Sm, Cr, Fe

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1370°C → α-CS + Cr_2O_3	3,78	cubic		1,86		2,65 1,59 2,97
$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$	990°C → Fe_2O_3 + topitură	3,584	monoclinic	1,836	1,819	1,766	2,99 2,54 6,50
$5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$	838°C → NFS_4 + topitură		hexagonal	1,625		1,609	
$6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	1091°C → se topește				~1,96		
$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Fe-sanidin)	~900°C → KFS_4 + topitură		monoclinic	1,609	1,605	1,601	
$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Fe-microclin)	704°C(2000 atm) ← Fe-sanidin		triclinic	1,605	1,596	1,585	
$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (Fe-leucit)	~1050°C → Fe_2O_3 + topitură	2,59	pseudocubic		1,619		
$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (K-acmit)			monoclinic		>1,80		
$Na_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 6SiO_2$	1015°C → topitură congruentă		triclinic	1,558		1,552	
$K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 6SiO_2$	1000—1020°C → topitură congruentă		monoclinic	1,539		1,533	
$CaO \cdot Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1323°C → topitură incongruentă		triclinic	1,631		1,625	
$Li_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,870		1,843	
$Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,867		1,840	
$K_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,867		1,840	
$CaO \cdot La_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,880		1,874	
$Na_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,889		1,861	
$CaO \cdot Nd_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,903		1,898	
$Na_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,889		1,861	
$Na_2O \cdot Sn_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,898		1,867	
$Na_2O \cdot Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$			hexagonal	1,832		1,804	

Sistemele MeO_2—Cr_2O_3—SiO_2 *(Me = Zr, Ti)* se caracterizează prin absența unor faze ternare — compuși sau soluții solide. Datele asupra acestor sisteme arată refractaritatea ridicată a tuturor maselor — eutecticul ternar cu temperatura cea mai scăzută pentru sistemul ternar ZrO_2—Cr_2O_3—SiO_2 fiind de 1660 °C (fig. I.165) iar în sistemul TiO_2—Cr_2O_3—SiO_2 de 1530 °C.

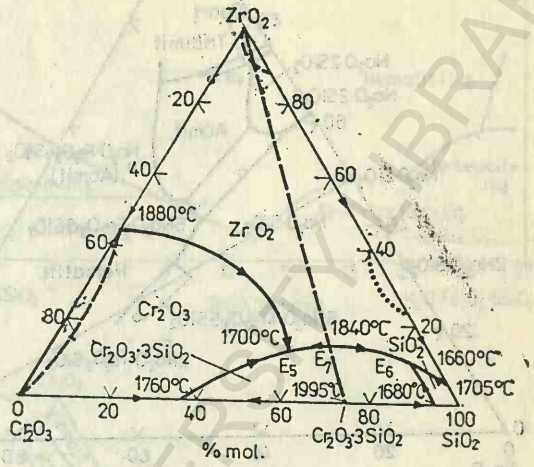


Fig. I.165. Diagrama de faze a sistemului ZrO_2—Cr_2O_3—SiO_2 (V. F. Smacinaia [203]).

8.8. *Sisteme* Me_xO_y — Fe_2O_3 — SiO_2 *(Me = Na, K, Mg, Ca)*

Lipsa de analogie în comparație cu comportarea Al_2O_3 în sistemele ternare de tipul Me_xO_y—Al_2O_3—SiO_2, observată deja la Cr_2O_3, se manifestă și în cazul Fe_2O_3.

Cu toate acestea trebuie menționat de la început că în cazul unui sistem particular K_2O—Fe_2O_3—SiO_2 asemănarea cu sistemul K_2O—Al_2O_3—SiO_2 este pronunțată.

Sistemul Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2, (fig. I.166a, b) prezintă 4 compuși ternari: $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ — acmit (sau egirin), $5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$, $6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$ și $2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$.

Bazicitatea sistemului asigură pentru majoritatea compozițiilor stabilitatea Fe^{3+}, astfel încît chiar la temperaturi ridicate proporția de FeO format prin disocierea Fe_2O_3 este neglijabilă (aprox. 1%).

Din diagramă rezultă absența unor soluții solide precum și valorile relativ. scăzute ale punctelor invariante, ca urmare a efectului fondant cumulat al Na_2O și Fe_2O_3.

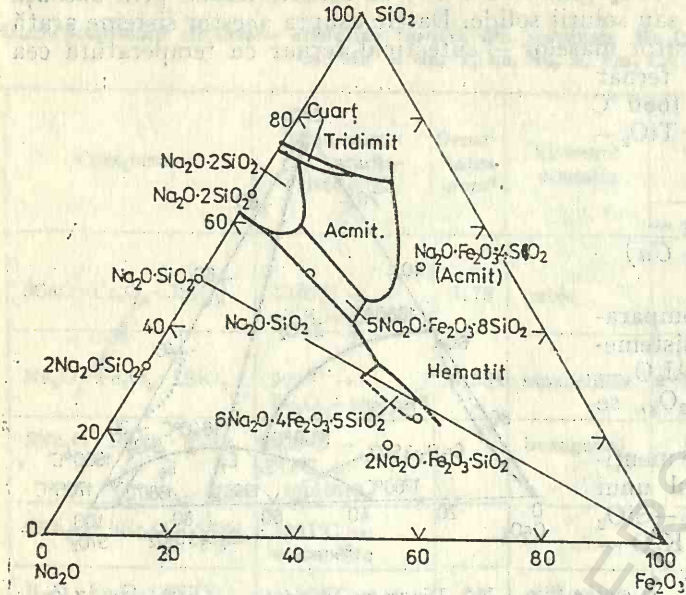
Analogia amintită mai sus a *sistemului* K_2O—Fe_2O_3—SiO_2 cu cel aluminos se referă la compoziția (chiar denumirea), respectiv structura compușilor ternari: $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — feldspat feric, $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$—Fe-leucit și $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — Fe-kaliofilit (vezi tabelul I.52).

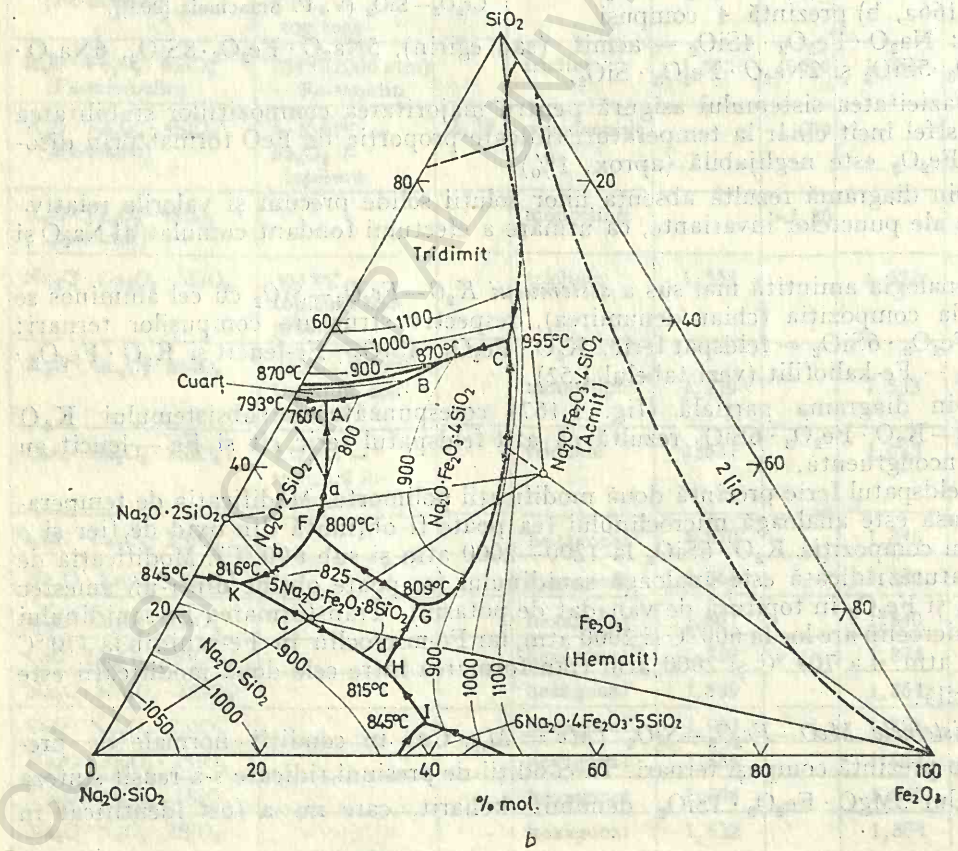
Din diagrama parțială (fig. I.167) corespunzătoare subsistemului $K_2O \cdot 6SiO_2$—$K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ rezultă că atît feldspatul feric cît și Fe — leucit au topire incongruentă.

Feldspatul feric prezintă două modificații polimorfe. Modificația de temperatură joasă este analoagă microclinului (ea poate fi obținută din oxid de fier și o sticlă cu compoziția $K_2O \cdot 6SiO_2$ la 1200—2000 atm și sub 690 °C). Modificația de temperatură ridicată este analoagă sanidinului (se poate obține dintr-un amestec de SiO_2 și Fe_2O_3 în topitură de vanadat de potasiu). Transformarea Fe-sanidinului în Fe-microclin are loc la 600 °C și 2000 atm, iar Fe-microclin în Fe-sanidin la 770 °C și 1000 atm. La 704 °C și 2000 atm transformarea între cele două modificații este reversibilă.

Sistemele MeO—Fe_2O_3—SiO_2 *(Me = Mg, Ca)* în condiții normale de presiune nu prezintă compuși ternari. În condiții de presiuni ridicate s-a reușit sinteza granatului $3MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ denumit koharit, care nu a fost identificat în natură.

Fig. I.166. Diagrama de faze a sistemului:
a. $Na_2O-Fe_2O_3-SiO_2$ (N. L. Bowen, J. F. Schairer, H. W. Willems [37]);
b. $Na_2O{\cdot}SiO_2-Fe_2O_3-SiO_2$ (N. L. Bowen, J.F. Schairer [32], [36]).





BCU LIBRARY UNIVERSITY LIBRARY

Aceste sisteme nu sînt riguros ternare, ca urmare a prezenței magnetitului printre fazele identificate într-un domeniu destul de larg de temperatură (fig. I.168 și I.169).

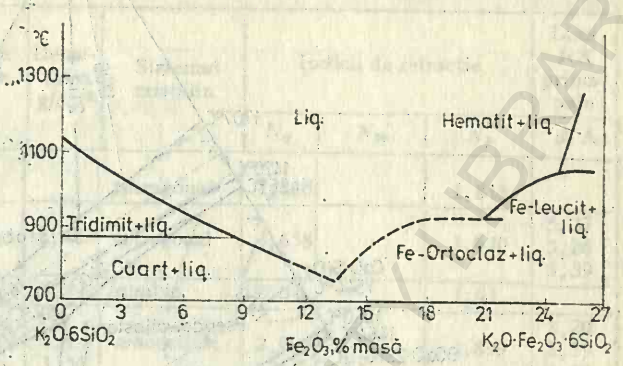


Fig. I.167. Diagrama de faze a sistemului $K_2O \cdot 6SiO_2 - K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (G. T. Faust [60]).

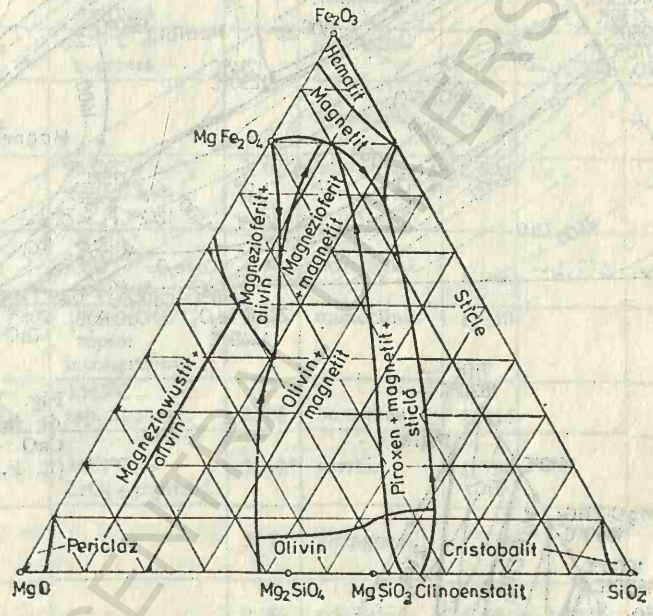


Fig. I.168. Diagrama de faze a sistemului $MgO-Fe_2O_3-SiO_2$ (V. A. Bron, I. A. Stepanov, V. A. Perepeliţin, A. I. Sedîh [40]).

8.9. Sisteme $Me_xO_y - Me'O_2 - SiO_2$ ($Me = Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Si, Ba$; $Me' = Ti, Zr$)

O trecere în revistă a compușilor ternari din aceste sisteme (tabelul I.53) arată că numărul acestora este relativ mic, ei limitîndu-se la compuși ai metalelor alcaline, respectiv alcalino-teroase propriu-zise.

8.9.1. Sisteme $MeO-TiO_2-SiO_2$ ($Me=Mg, Ca, Ba$)

Diagrama de faze a *sistemului $MgO-TiO_2-SiO_2$* (fig. I.170) nu indică decît faze cristaline binare. Este de remarcat că toate compozițiile din acest sistem

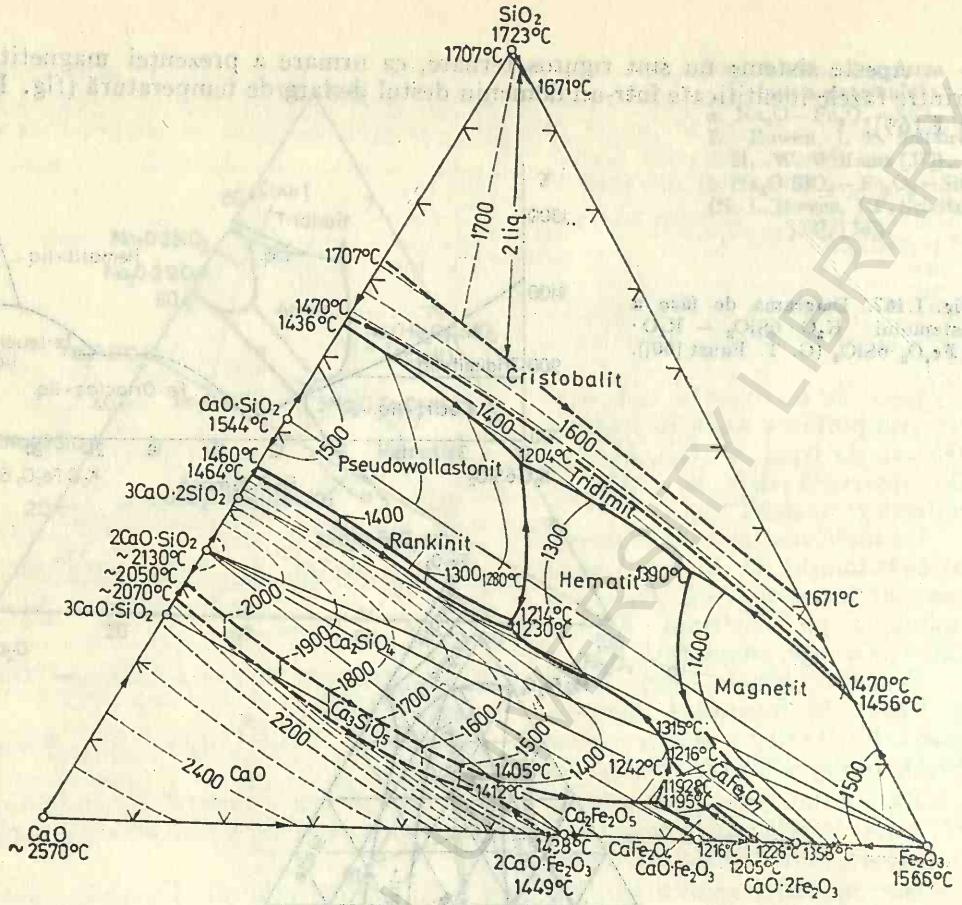


Fig. I.169. Diagrama de faze a sistemului $CaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ (E. F. Osborn, A. Muan [156]).

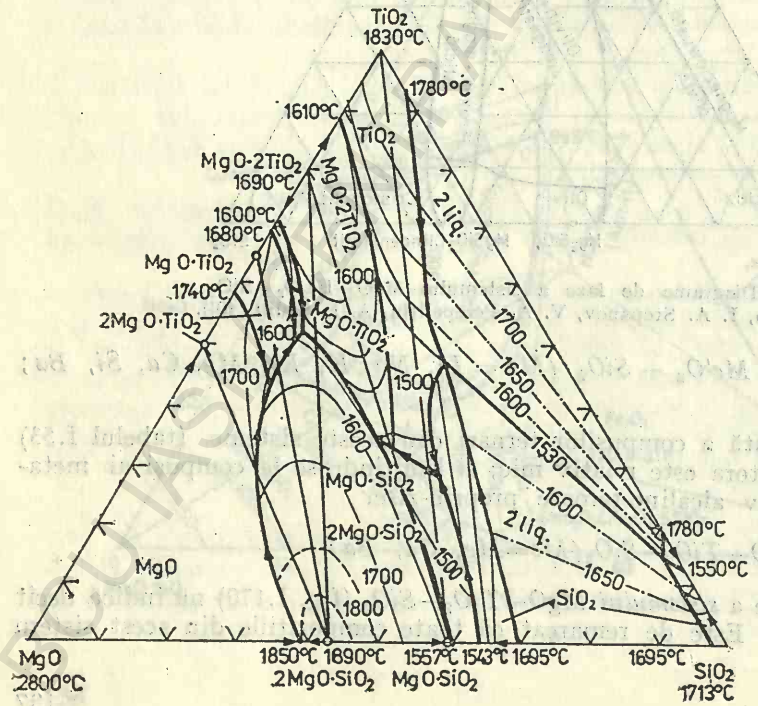


Fig. I.170. Diagrama de faze a sistemului $MgO - TiO_2 - SiO_2$ (F. Massazza, E. Sirchia [128]).

FACULTATEA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemele Me_xO_y—$Me'O_2$—SiO_2 (Me = Li, Na, K, Rb, Ca, Ba; Me' = Ti, Zr)

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
$Li_2O \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$			tetragonal	1,835		1,815	
$Na_2O \cdot TiO_2 \cdot 4SiO_2$		2,483	tetragonal	1,658		1,610	5,37 3,26 3,39
$Na_2O \cdot 2TiO_2 \cdot 2SiO_2$		3,43	rombic	2,01		1,91	
$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$		3,4+ 3,56	monoclinic	2,008		1,899	3,20 2,59 2,98
$2BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$	1450°C → topitură		tetragonal				
α-$BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$	1250°C → topitură		tetragonal		~ 1,765		
β-$BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$			monoclinic	1,800		1,742	2,96 3,08 2,47
$BaO \cdot TiO_2 \cdot 3SiO_2$	965°C → SiO_2 + βTiS_2O_7	3,67	hexagonal	1,804		1,757	3,73 1,63 2,77
$BaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	1400°C → topitură		tetragonal		~ 1,775		3,07 3,29 2,61
$Na_2O \cdot ZrO_2 \cdot 2SiO_2$	1460—1500°C topire incongruentă	3,3	monoclinic	1,710		1,688	3,97 4,11 1,34
$2Na_2O \cdot 2ZrO_2 \cdot 3SiO_2$	1545°C top. incongr.	2,88	hexagonal	1,715		1,692	
$Na_2O \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$	1480°C → ZrO_2 + topitură	3,605	rombic	1,790		1,741	2,80 2,70 2,58
$K_2O \cdot ZrO_2 \cdot 3SiO_2$		3,1	hexagonal	1,655		1,625	2,85 3,85 5,97
$K_2O \cdot ZrO_2 \cdot 4SiO_2$		2,88	triclinic	1,601	~ 1,590	1,575	4,20 3,56 3,08
$Rb_2O \cdot ZrO_2 \cdot 2SiO_2$	1350°C se topește	3,84					
$3CaO \cdot ZrO_2 \cdot 2SiO_2$	1600°C → ZrO_2 + topitură	3,46	rombic	1,758		1,735	2,83 2,97 3,02
$2CaO \cdot ZrO_2 \cdot 4SiO_2$	1430°C → $ZrSiO_4$ + topitură	3,06	rombic	1,658		1,653	
$2BaO \cdot 2ZrO_2 \cdot 3SiO_2$	1380°C topire incongruentă	4,38			1,793		
$BaO \cdot ZrO_2 \cdot 3SiO_2$	1450°C → topitură	3,74		1,682		1,678	

au o refractaritate ridicată, temperatura minimă de început de topire fiind în jur de 1 400°C.

Diagrama *sistemului* $CaO—TiO_2—SiO_2$ (fig. I.171) indică existența unui singur compus: $CaO.TiO_2.SiO_2$ corespunzînd mineralului natural — sfen. Și în cazul

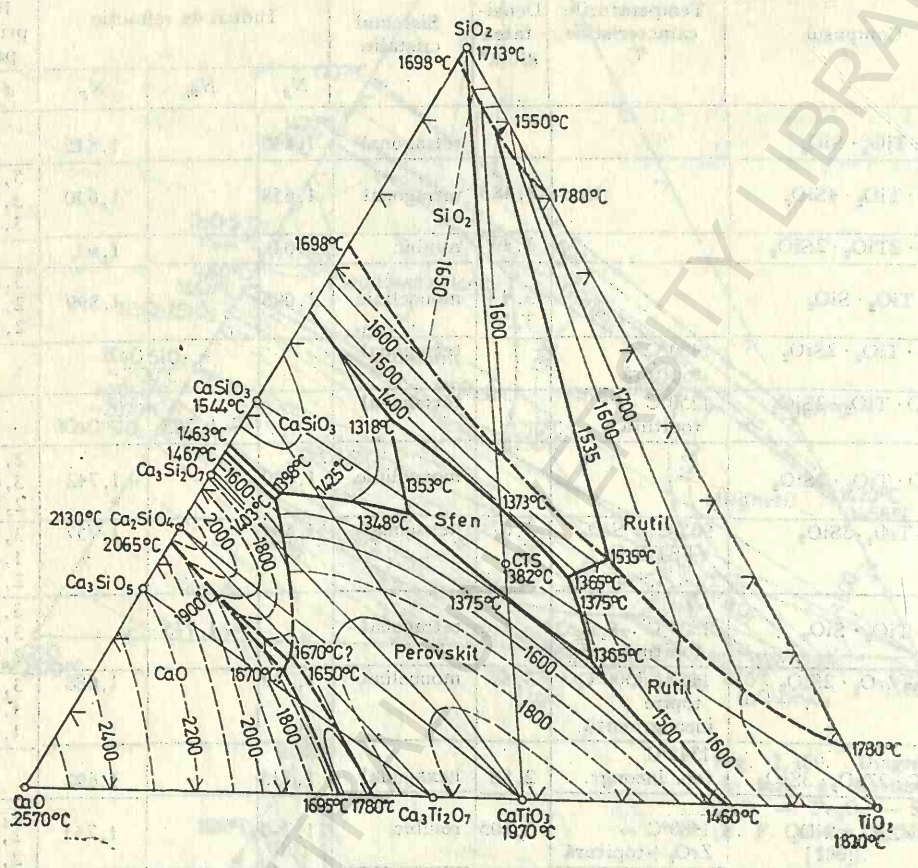


Fig. I.171. Diagrama de faze a sistemului $CaO—TiO_2—SiO_2$ (R. C. De Vries, R. Roy, E. F. Osborn [244]).

acestui sistem este de remarcat refractaritatea ridicată a maselor, eutecticul cu temperatura cea mai joasă fiind de 1 318°C.

Pentru ambele sisteme este de menționat existența unui domeniu larg de nemiscibilitate a topiturilor sărace în oxidul bivalent.

Sistemul $BaO—TiO_2—SiO_2$ se caracterizează prin existența unui număr relativ mare de compuși ternari: $BaO.TiO_2.SiO_2$, $BaO.TiO_2.2SiO_2$, $BaO.TiO_2.3SiO_2$ și $2BaO.TiO_2.2SiO_2$, dintre care compusul 1 : 1 : 3 corespunde mineralului benitoit.

Dintre acești compuși diagrama subsistemului $BaO.TiO_2—SiO_2$ (fig. I.172) nu pune în evidență compusul 2 : 1 : 2.

Compusul $BaO.TiO_2.2SiO_2$ prezintă două modificații polimorfe. După unii autori și benitoitul ar avea o modificație de temperatură ridicată cu o topire incongruentă între 1 240—1 250°C ($N_g = 1{,}693$, $N_p = 1{,}676$), neredată de diagramă.

8.9.2. Sisteme Me_2O_y—ZrO_2—SiO_2 (Me = Na, Ca)

Proprietățile sistemelor formate de ZrO_2 cu SiO_2 și oxizi alcalini pot fi ilustrate satisfăcător prin intermediul *sistemului* Na_2O—ZrO_2—SiO_2.

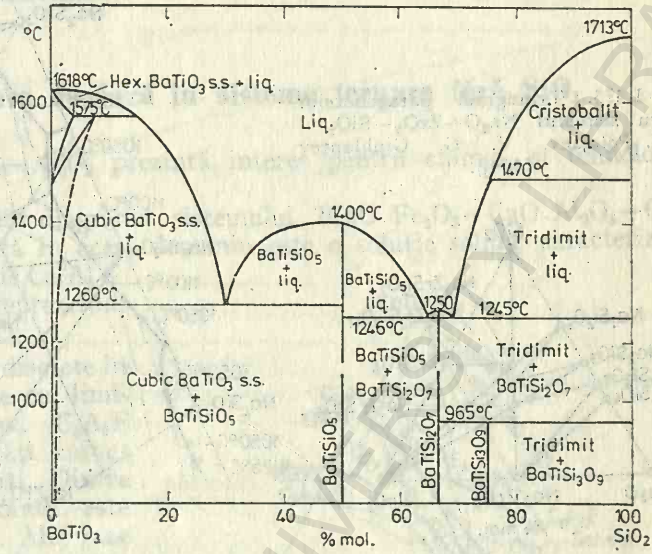


Fig. I.172. Diagrama de faze a sistemului BaO-TiO_2—SiO_2 (D. E. Rase, R. Roy [171]).

Diagrama de parageneză a sistemului pune în evidență trei compuși ternari: $Na_2O.ZrO_2.2SiO_2$, $2Na_2O.2ZrO_2.3SiO_2$ și $Na_2O.ZrO_2.SiO_2$ (fig. I.173). În natură a mai fost identificat și mineralul cu compoziția $Na_2O.ZrO_2.4SiO_2$-vlasovit (monoclinic, densitatea 2,97, $N_g = 1{,}628$, $N_m = 1{,}62$, $N_p = 1{,}607$, RX = 3,37; 3,26; 3,058).

Puținele informații existente asupra sistemelor zirconosilicatice sugerează că în cazul cationilor alcalini mai grei numărul compușilor ternari este mai scăzut, mai frecvent întîlnindu-se pirosilicații $Me_2ZrSi_2O_7$ și compușii de forma $Me_2ZrSi_4O_{11}$.

Cei trei compuși NZS_2, $N_2Z_2S_3$ și NZS se topesc incongruent cu separare de ZrO_2: NZS_2 între 1 460—1 500°C, $N_2Z_2S_3$ la aprox. 1 545°C iar NZS la 1 480°C.

Compușii ternari menționați se formează succesiv la calcinarea între 900—1 100°C a unui amestec de zircon și sodă (Na_2CO_3: $ZrSiO_4 = 1:2$). În prima etapă rezultă NZS, alături de compuși binari. În timp se formează apoi $N_2Z_2S_3$, iar în final NZS_2 (care coexistă cu ZrO_2 rezultat).

Sistemul Na_2O—ZrO_2—SiO_2 (doar parțial studiat (fig. I.174)) are o importanță deosebită pentru elucidarea interacțiunilor între topiturile alcaline și refractarele zirconice. În acest context este de evidențiat că cei trei compuși se formează chiar prin acțiunea vaporilor sărurilor alcaline (Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl) asupra refractarelor zirconice.

Comparînd *sistemele zircono-silicatice cu oxizi alcalino-teroși* cu cele ale oxizilor alcalini se constată că MgO (la fel cu Li_2O) nu prezintă compuși ternari.

Creșterea bazicității oxidului alcalino-teros duce la formarea zircono-silicaților ternari de forma: $3CaO.ZrO_2.2SiO_2$, $2CaO.ZrO_2.4SiO_2$, $6SrO.ZrO_2.5SiO_2$, $2BaO.2ZrO_2.3SiO_2$ și $BaO.ZrO_2.3SiO_2$.

Diagrama sistemului *CaO—ZrO_2—SiO_2* (fig. I.175) pune în evidență doar compusul $3CaO.ZrO_2.2SiO_2$ cu o topire incongruentă (separare de ZrO_2). Compusul

Fig. I.174. Diagrama de faze a subsistemului $Na_2O \cdot SiO_2 - 2Na_2O \cdot SiO_2 - ZrO_2$ (J. D'Ans, J. Löffler [9]).

→

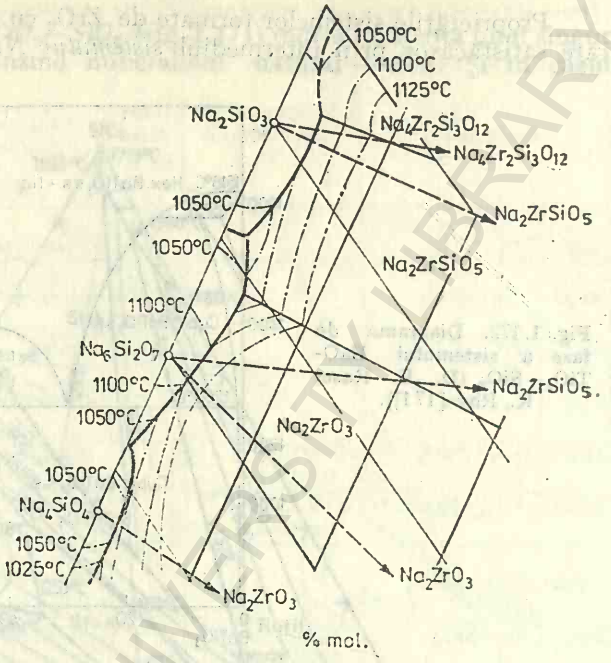
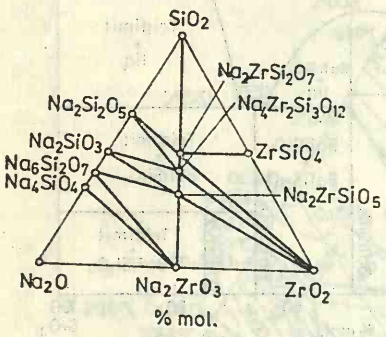


Fig. I.173. Triunghiul paragenezelor pentru sistemul $Na_2O - ZrO_2 - SiO_2$ (I. H. Polejaev, V. G. Giuhlanțev [164]).



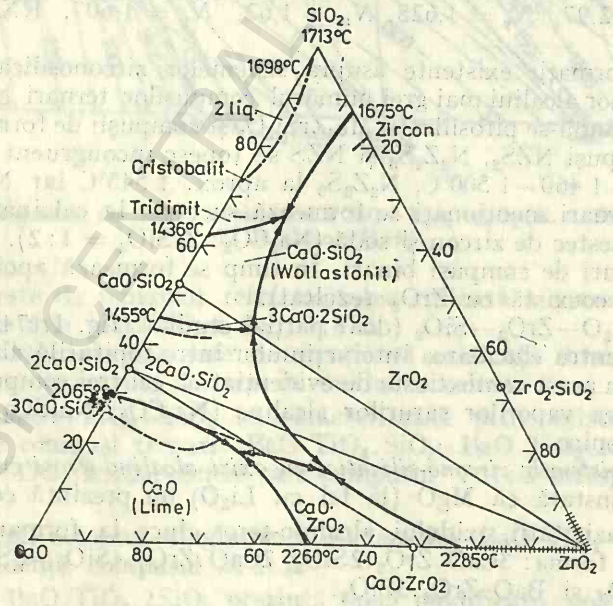


Fig. I.175. Diagrama de faze a sistemului $CaO - SiO_2 - ZrO_2$ (K. Mutsumoto, T. Sawamoto, S. Koide [129]).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C_2ZS_4 (analog probabil, cu mineralul eucolit), tot cu topire incongruentă, deşi nemarcat în varianta prezentată de diagramă, poate fi admis cu siguranţă, identificarea lui bazîndu-se pe studii complexe structurale şi termodinamice.

Este de remarcat domeniul larg de cristalizare primară a soluţiilor solide pe bază de ZrO_2 (ZrO_2 stabilizat).

CAPITOLUL 9. Echilibre de fază în sisteme ternare fără SiO_2

Sistemul $CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3$ prezintă interes pentru chimia şi tehnologia cimentului portland.

După cum rezultă din diagrama sistemului $2CaO.Fe_2O_3—CaO.Al_2O_3—CaO$ (fig. I.176), faza dominantă în acest domeniu este o soluţie solidă caracterizată prin raportul stoichiometric Ca/Al + + Fe = 1 care uneori este reprezentat prin formula $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$.

Anumite compoziţii discrete în seria acestor soluţii solide cu limitele C_2F respectiv aprox. C_6A_2F manifestă multe proprietăţi caracteristice compuşilor definiţi. Dintre acestea cea mai importantă este faza C_4AF (brownmillerit). Alte faze cu importanţă particulară pentru „celitul" din clincherele cimentului portland sînt C_6AF_2 şi termenul limită C_6A_2F (mai exact C_8A_3F).

Alte soluţii ternare au la bază C_3A, $C_{12}A_7$ şi CA, în care Fe^{3+} substituie într-o proporţie relativ mică Al^{3+}. Spre exemplu, C_3A la 1 390°C dizolvă 3,5% molare Fe_2O_3.

Domeniul soluţiilor solide ternare se extinde şi prin participarea la formarea acestora a aşa-numitei „fază γ", cu compoziţia aproximativă $13CaO.Al_2O_3.9Fe_2O_3$ (sau $15CaO.Al_2O_3.10Fe_2O_3$). Spre deosebire de prima serie de soluţii solide discutată, în această serie raportul molar $CaO/\Sigma Me_2O_3$ este variabil.

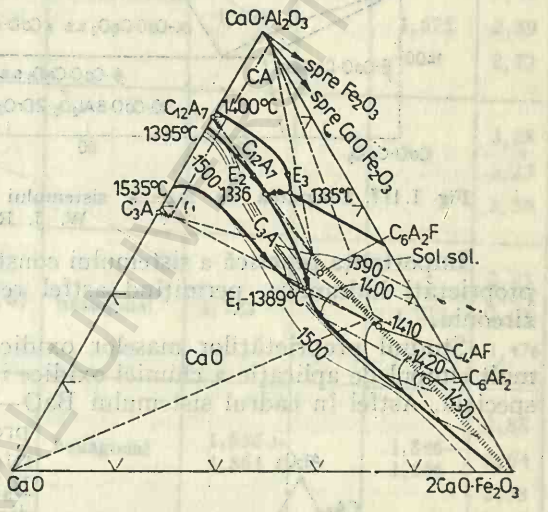


Fig. I.176. Diagrama de faze a sistemului $2CaO \cdot Fe_2O_3—CaO \cdot Al_2O_3—CaO$ (T. F. Newkirk, R. D. Thwaite [148]).

Alte serii de soluţii solide s-au mai semnalat cu participarea fazelor $CaO.Al_2O_3.2Fe_2O_3$ (compusul lui Tavasci — neconfirmat cu siguranţă ca combinaţie propriu-zisă) şi $CaO.2Fe_2O_3$.

În ceea ce priveşte *sistemul* $CaO—Cr_2O_3—Al_2O_3$ nu este de aşteptat o asemănare pronunţată cu sistemul precedent, întrucît echilibrele fazale sînt influenţate într-un interval larg de temperatură de tendinţa de oxidare a Cr^{3+} ca urmare a bazicităţii conferite maselor de CaO. Ca atare, alături de compuşii binari, unica combinaţie mai complexă definită este un compus cuaternar cu compoziţia aproximativă: $10CaO.8Al_2O_3.Cr_2O_3.2CrO_3$. În sistem se formează şi faze ternare ca urmare a relaţiilor de izomorfism între compuşii binari ai cromului şi aluminiului. O asemenea relaţie de izomorfism parţial este exemplificată în figura I.177.

Sistemul $CaO—ZrO_2—Al_2O_3$, prin refractaritatea ridicată a tuturor compoziţiilor, eutecticul ternar cu temperatura cea mai scăzută fiind de aproximativ

1 390°C, prezintă un interes pentru chimia și tehnologia unor refractare speciale.

Așa cum rezultă din triunghiul paragenezelor (fig. I.178), în sistem există un singur compus ternar cu compoziția $7CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot ZrO_2$.

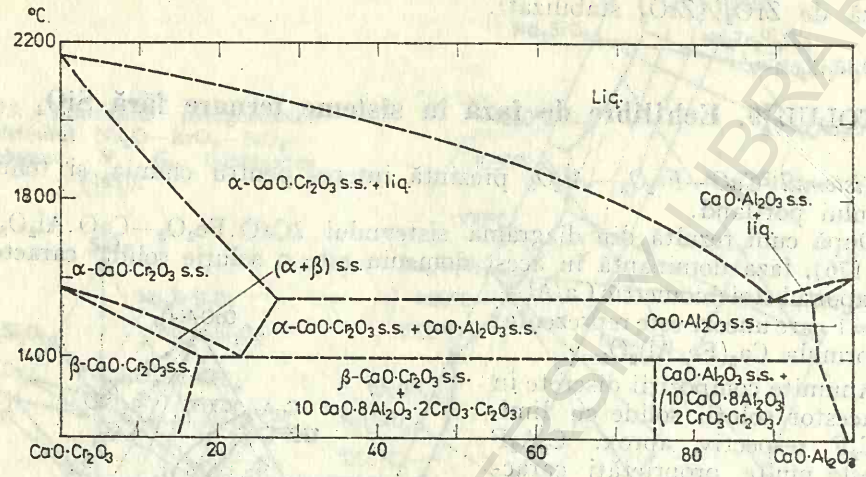


Fig. I.177. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot Al_2O_3 - CaO \cdot Cr_2O_3$ (W. F. Ford, W. J. Rees [66]).

Importanța practică a sistemului constă și în aceea că acest compus prezintă proprietăți hidraulice, permițînd astfel realizarea unor cimenturi refractare cu zirconiu.

Studiul proprietăților maselor oxidice din diverse sisteme ternare a lărgit mult cîmpul de aplicație a chimiei oxidice în tehnologia materialelor cu destinație specială. Astfel în cadrul sistemului $BaO - MeO - Fe_2O_3$ s-au obținut compuși cu proprietăți magnetice, utilizate ca „ferite", cum sînt $BMeFe_6O_{11}$, $BMe_2Fe_{16}O_{27}$ $B_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ (Me = Ni, Co, Cu, Zn); mase din sistemele: $BeO - Al_2O_3 - MeO_2$ (Me = Ce, Th) și de asemeni $CaO - TiO_2 - ZrO_2$ au permis realizarea unor produse ceramice electrotehnice de înaltă performanță iar în sistemele: $ZrO_2 - SiO_2 - Me_xO_y$ (Me = Pr, V, Fe) se obțin pigmenți ceramici termorezistenți etc. Proprietățile compușilor ternari mai importanți sînt prezentate în tabelul I.54.

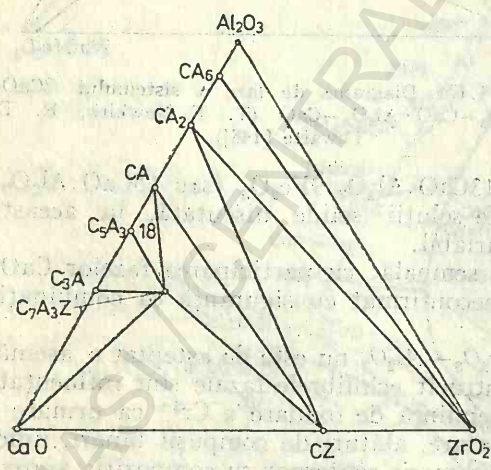


Fig. I.178. Triunghiul paragenezelor pentru sistemul $CaO - Al_2O_3 - ZrO_2$ (A. S. Berejnoi [22], p. 185]).

Sistemul $BeO - MgO - Al_2O_3$ (fig. I.179) prezintă un compus ternar $BeO \cdot MgO \cdot 2Al_2O_3$ cu o topire incongruentă. Este de menționat stabilitatea bună a unor mase din acest sistem față de acțiunea corosivă a sodiului lichid (spre exemplu pentru masa de compoziție: $8BeO : 1Al_2O_3 : 1MgO$, viteza de coroziune la 500°C reprezintă 0,44 mg/cm²).

Sistemul $BeO - Al_2O_3 - ThO_2$ (fig. I.180) a permis sintetizarea unor porțelanuri destinate electrotehnicii avînd totodată o conductivitate termică ridicată. O caracte-

Tabelul I. 54

Unele proprietăți ale oxizilor ternari mai importanți

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracție			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
$7CaO \cdot MgO \cdot 5Al_2O_3$	1332°C topire			1,674		1,671	2,89 3,72 3,09
$25CaO \cdot 8MgO \cdot 17Al_2O_3$	1350 °C topire			1,678		1,675	3,10 2,89 2,72
$BaO \cdot 2CaO \cdot 4Al_2O_3$							3,28 3,23 2,59
$BeO \cdot MgO \cdot 2Al_2O_3$		3,61	hexagonal	1,723		1,718	2,43 2,05 1,476
$CaO \cdot BaO \cdot 2Al_2O_3$			hexagonal	1,856÷ 1,861		1,846— 1,856	2,88 2,64 2,58
$2BaO \cdot 2MgO \cdot 6Fe_2O_3$		5, 14 (RX)	hexagonal				3,94 2,69 3,62
$BaO \cdot 2MgO \cdot 8Fe_2O_3$		5, 1 (RX)	hexagonal				2,59 2,77 2,91
$3BaO \cdot 2MgO \cdot 12Fe_2O_3$		5,2 (RX)	hexagonal				2,71 2,94 3,71
$2BaO \cdot 2ZnO \cdot 6Fe_2O_3$		5, 46 (RX)	hexagonal				2,86 2,95 3,03

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$BaO \cdot 2ZnO \cdot 8Fe_2O_3$		5,37 (RX)	hexagonal				2,58 2,74 2,92
$3BaO \cdot 2ZnO \cdot 12Fe_2O_3$		5,37 (RX)	hexagonal				2,58 2,64 2,95
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1415°C topire	3,76	rombic	2,04	2,01	1,96	2,63 1,92 2,76
$6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ($8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)	1365°C descompunere		rombic	1,99		1,94	2,62 2,76 2,65
$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot La_2O_3$			hexagonal				2,75 2,62 1,61
$3Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$		4,81					2,72 1,69 1,63
$3Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3Gd_2O_3$		6,15 (RX)					2,74 5,01 2,50
$CaO \cdot ZrO_2 \cdot 2TiO_2$	1580°C topire incongruentă	4,47	rombic	2,3	2,27	2,23	
$CaO \cdot 3ZrO_2 \cdot TiO_2$		5,09	tetragonal	2,25		2,20	2,95 1,80 1,54
$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$		4,29	cubic		2,36		
$2PbO \cdot 2Bi_2O_3 \cdot 5TiO_2$			tetragonal				2,94 2,73 3,85
$7CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot ZrO_2$	1550°C topire incongruentă	3,1	rombic	1,71	1,706	1,705	

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ristică remarcabilă a maselor ternare din acest sistem este că mărimea conductivității termice este comparabilă cu cea a metalelor.

Sistemul $CaO—ZrO_2—TiO_2$ prezintă doi compuși ternari: $CaO.ZrO_2.2TiO_2$ și $CaO.3ZrO_2.TiO_2$. Diagrama paragenezelor (fig. 1.181) pune în evidență doar

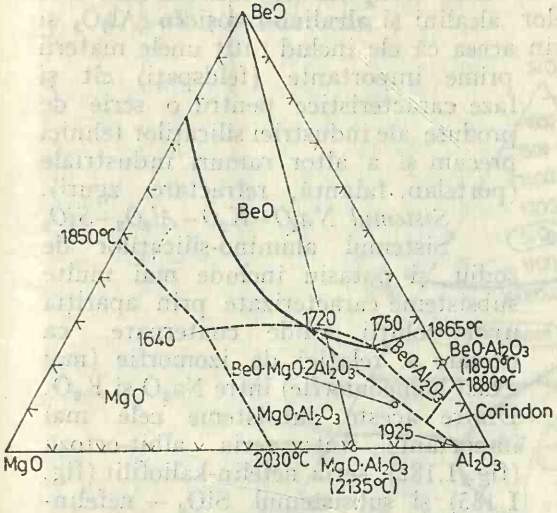


Fig. I.179. Diagrama de faze a sistemului $BeO—MgO—Al_2O_3$ (R. F. Geller, P. J. Yavorski, B. I. Steierman [77]).

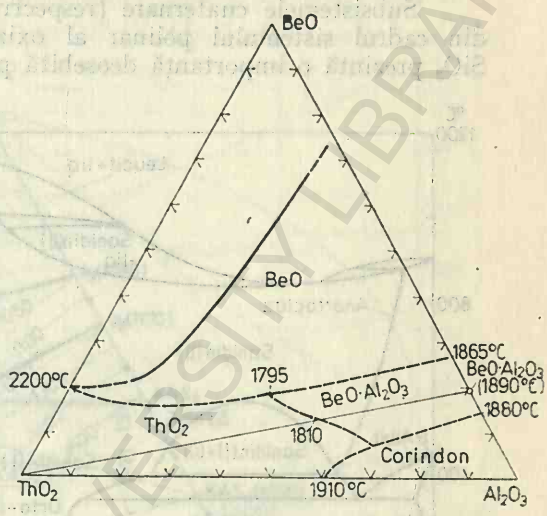


Fig. I.180. Diagrama de faze a sistemului $BeO—Al_2O_3—ThO_2$ (R. F. Geller, P. J. Yavorski, B. L. Steierman, A. S. Creamer [78]).

compusul CZT_2, care se topește incongruent la 1 580°C. Apare și în natură, cunoscut ca mineralul zirconolit. $CaO.3ZrO_2.TiO_2$ se cunoaște numai în natură — mineralul avînd denumirea: kalzirtit; încercările de sinteză nu au dat pînă în prezent rezultate pozitive.

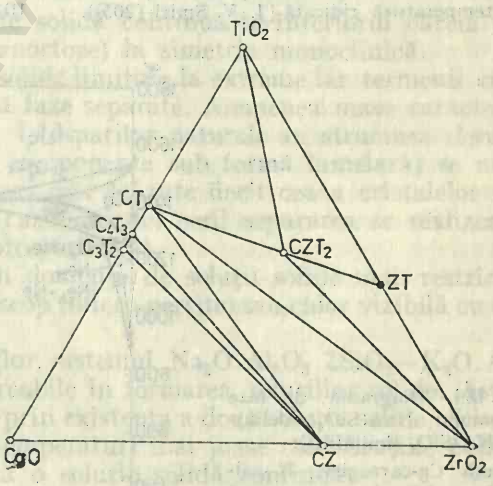


Fig. I.181. Triunghiul paragenezelor pentru sistemul $CaO—TiO_2—ZrO_2$ (A. S. Berejnoi [22] p. 192).

Este de semnalat pentru acest sistem și refractaritatea ridicată a tuturor compozițiilor ternare (eutecticul ternar cu 57% mol ZrO_2 are o temperatură de aprox. 1780°C).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY IAȘI

10.1. Sisteme $(Na_2O, K_2O)-(MgO, CaO)-Al_2O_3-SiO_2$

Subsistemele cuaternare (respectiv cu cinci componenți) alumino-silicatice din cadrul sistemului polinar al oxizilor alcalini și alcalino-teroși cu Al_2O_3 și SiO_2 prezintă o importanță deosebită prin aceea că ele includ atît unele materii prime importante (feldspați) cît și faze caracteristice pentru o serie de produse ale industriei silicaților tehnici precum și a altor ramuri industriale (porțelan, faianță, refractare, zguri).

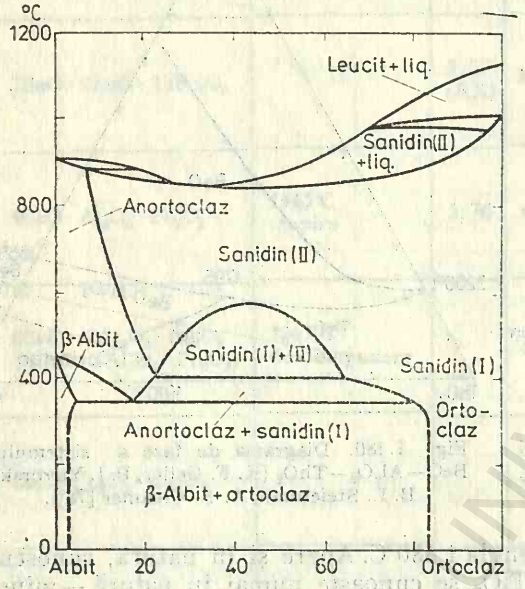


Fig. I.182. Diagrama de faze a sistemului $NaAlSi_3O_8$ (albit) — $KAlSi_3O_8$ (ortoză):
(I) — Sanidin de temperatură joasă; (II) — Sanidin de temperatură ridicată (J. V. Smith [205]).

Sistemul $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Sistemul alumino-silicaților de sodiu și potasiu include mai multe subsisteme caracterizate prin apariția unor soluții solide cuaternare, ca urmare a relației de izomorfie (mai exact homeomorfie) între Na_2O și K_2O. Dintre aceste subsisteme cele mai importante sînt: seria albit-ortoză (fig. I.182), seria nefelin-kaliofilit (fig. I.183) și subsistemul SiO_2 — nefelin-kaliofilit (fig. I.184).

Diagrama sistemului albit-ortoză evidențiază formarea unor soluții solide și un proces pronunțat de dezamestecare la temperaturi mai joase.

Trebuie subliniat că o asemenea evoluție a sistemului cu temperatură corespunde unor viteze de răcire foarte mici caracteristice proceselor naturale

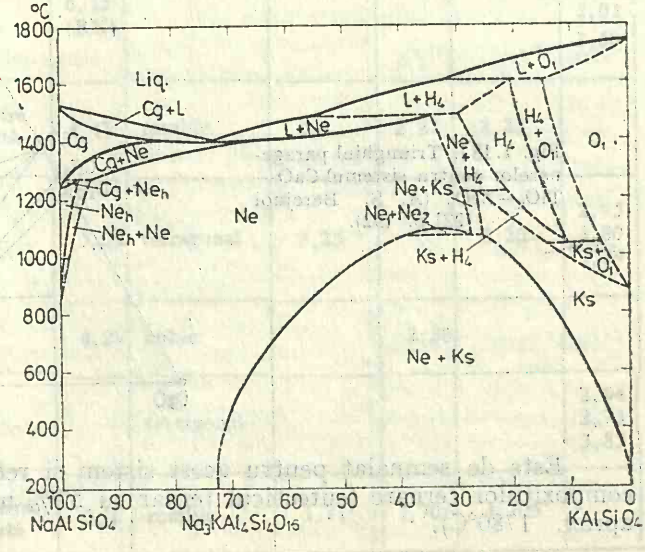


Fig. I.183. Diagrama de faze a sistemului $NaAlSiO_4$(nefelin)-$KAlSiO_4$ (kaliofilit):
L-Topitură; Cg-carnegieit; K-calsilit; Ne_h-nefelin de temperatură ridicată; Ne-nefelin de temperatură joasă; O_1-$KAlSiO_4$ ortorombic; H_4-$K_3NaAl_4Si_4O_{16}$ (tetracalsilit) (O. F. Tutte, J. V. Smith [238]).

mineralo-genetice. De fapt în intervale determinate de temperatură feldspații alcalini prezintă patru serii izomorfe distincte:

1. α-albit — sanidin de temperatură ridicată;
2. α-albit — sanidin de temperatură joasă;
3. β-albit — ortoză;
4. β-albit — microclin.

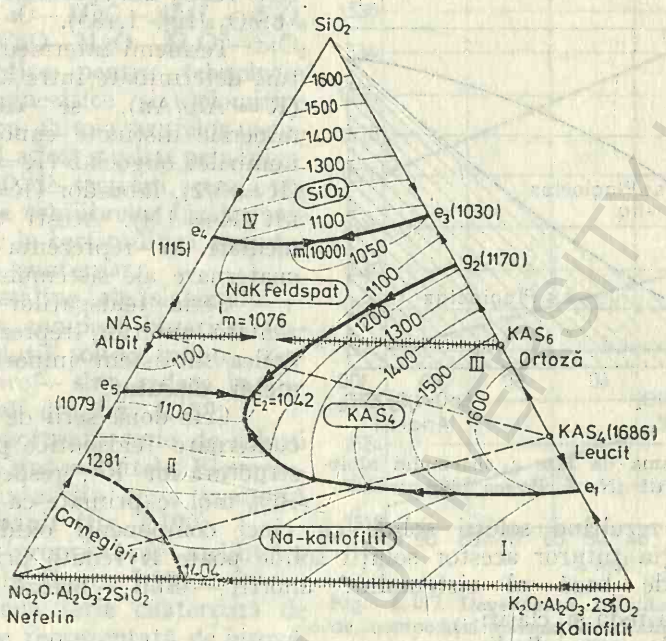


Fig. I.184. Diagrama de faze a sistemului nefelin-kaliofilit-SiO_2 (J. F. Schairer, N. L. Bowen [183]).

Prima serie reprezintă o soluție solidă continuă în interiorul căreia există o trecere de la simetria triclinică (anortoze) la simetria monoclinică.

Seria a doua reprezintă soluții solide limitate la extreme iar termenii compozițiilor intermediare constau din două faze separate. Asemenea mase caracterizate prin aceea că cristalele mixte ale feldspaților naturali au structura deranjată prin dezamestecare (separarea unor componente sub formă lamelară) se numesc „pertite". Ele se topesc la temperaturi mai scăzute decît cea a cristalelor mixte omogene de aceeași compoziție. În cazul acestei serii separarea se realizează la scară submicroscopică (textură cripto-pertitică).

Celelalte două serii prezintă un domeniu de soluții solide mai restrîns, iar separația de faze este vizibilă la microscop (micro-pertite) sau chiar vizibilă cu ochiul liber (macro-pertite).

Prin polimorfismul componenților, sistemul $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$—$K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ prezintă particularități remarcabile în formarea soluțiilor solide. Astfel la temperaturi ridicate se caracterizează prin existența a două soluții solide, SS-carnegieit sodic respectiv potasic, iar la temperaturi mai joase modificațiile polimorfe stabile (nefelin și kaliofilit) formează o soluție solidă continuă.

Diagrama sistemului ternar SiO_2-nefelin-kaliofilit evidențiază rolul fondant față de SiO_2 al feldspaților naturali, proprietăți pe care se și bazează utilizarea lor ca materie primă în industria silicaților. După cum rezultă, feldspații micști de K și Na au proprietăți fondante mai bune decît ortoza sau albitul pur.

Sistemul $Na_2O—K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$

Sistemul $Na_2O—K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ cuprinde cele două grupe mari de feldspați naturali: plagioclazi și ortoclazi.

Feldspații plagioclazi corespund în mod riguros subsistemului cuaternar $SiO_2—Al_2O_3—CaO—Na_2O$. Ei reprezintă o soluție solidă continuă, între anortit: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ și albit : $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (fig. I.185).

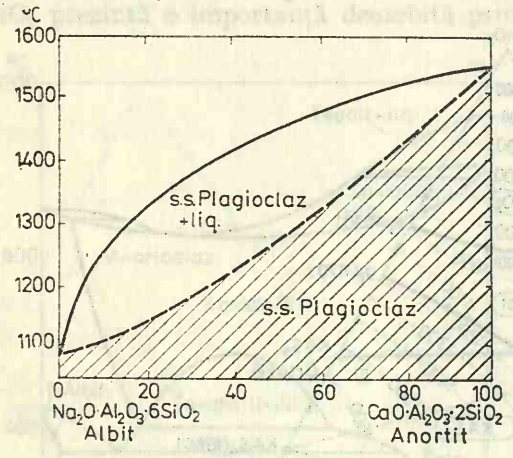


Fig. I.185. Diagrama de faze a sistemului albit-anortit (N. L. Bowen [29]).

Termenii intermediari, cu raporturi determinate între albit și anortit (R = Alb/An), se consideră faze minerale distincte cunoscute sub denumirile: oligoclaz (R = 4/1), andezin (R = 3/2), labrador (R=2/3), bytownit (R = 1/4). Acești termeni intermediari ar reprezenta deci fazele cuaternare ale sistemului.

Seria feldspaților alcalini, prezentată anterior, reprezintă cel de al doilea subsistem important al sistemului discutat.

Cele două serii de soluții solide cuaternare feldspatice pot asimila în structura lor K^+, respectiv Ca^{2+} (5÷10% mol. exprimate ca ortoză respectiv anortit), rezultînd soluții solide cu cinci componenți oxidici.

Compoziția tuturor acestor soluții solide poate fi redată prin intermediul triunghiului de bază al sistemului: anortit — albit — ortoză (fig. I.186).

Diagrama redă și clasificarea feldspaților naturali din punct de vedere chimic și exprimă totodată relațiile de izomorfie (neglijînd pertitizarea la temperaturi mai joase). Din diagramă rezultă că solubilizarea reciprocă a feldspaților alcalini și calco-sodici are loc, datorită caracterului celor trei serii izomorfe, în deosebi în domeniul albitului.

Variația indicelui de refracție cu compoziția pentru cele două serii de soluții solide cuaternare feldspatice este redată în figurile I.187 și I.188.

Pentru densitatea și punctele de topire ale feldspaților plagioclazi, vezi vol. I, pag. 115.

Chimia feldspaților nu se referă desigur numai la seriile izomorfe incluse în

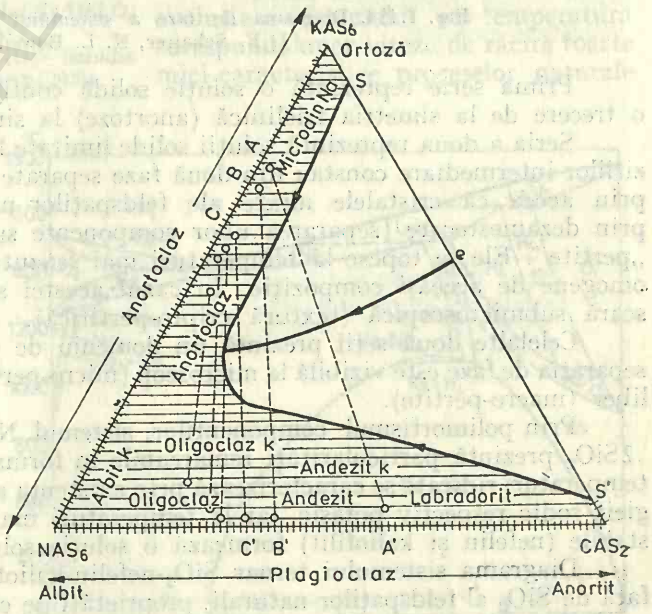


Fig. I.186. Diagrama de faze a sistemului albit-ortoză-anortit (T. F. Barth [14]).

sistemul $Na_2O—K_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$. După cum rezultă din tabelul I.52 s-au sintetizat o serie de combinații cu structură feldspatică prin înlocuirea Al_2O_3 cu Ga_2O_3, SiO_2 cu GeO_2 etc. Asemenea substituții realizate doar parțial, dar în proporții stoichiometrice definite, duc la formarea unor faze cuaternare cum ar fi: $4CaO.3Al_2O_3.Ga_2O_3.8SiO_2$, $2CaO.Al_2O_3.Ga_2O_3.4SiO_2$.

Sistemul $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$

Sistemul $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$ oferă baze teoretice pentru tehnologia refractarelor magnezitice și dolomitice precum și pentru chimia zgurelor metalurgice. Sistemul a fost studiat prin intermediul a peste 40 de secțiuni, ceea ce a permis elucidarea echilibrelor fazale complexe și care duc la certitudinea absenței oricărui compus cuaternar.

Fazele cristaline ale sistemului — oxizi componenți, compuși binari și ternari respectiv soluții solide binare, ternare și cuaternare — sînt redate în diagrama cuaternară din fig. I.189.

Cea mai importantă serie de soluții solide cuaternare sînt melilitele. Ele reprezintă cristale mixte din seria izomorfă gehlenit — akermanit (fig. I.190).

Unele din proprietățile melilitelor sînt prezentate în figura I.191.

Cea de a doua serie cuaternară de soluții solide este reprezentată de piroxenii conținînd alumină. Această serie de soluții solide (fig. I.192) se extinde de la $MgO.SiO_2$ spre $CaO.SiO_2$ (aprox. la 63% $CaO.SiO_2$), avînd un conținut de 5%—13% Al_2O_3, în funcție de conținutul în CaO.

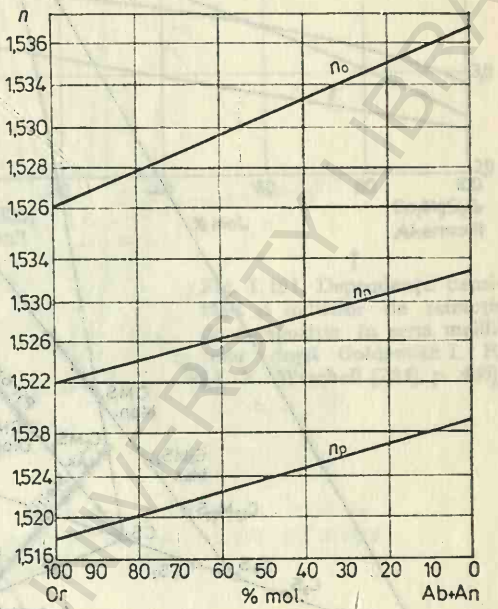


Fig. I.187. Dependența indicilor de refracție de compoziția feldspaților alcalini (V. Ianovici [100], p. 602).

Succesiunea formării fazelor cristaline (inclusiv cele două soluții solide cuaternare) în secțiunea diopsid-spinel este ilustrată în figura I.193.

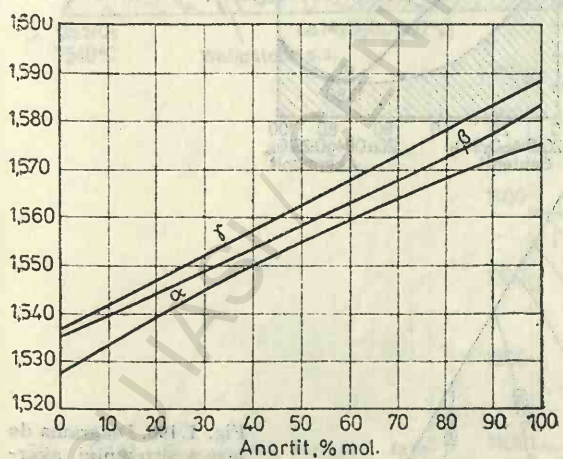


Fig. I. 188. Dependența indicilor de refracție de compoziție în seria feldspaților plagioclazi (V. Ianovici [100], p. 606)

Diagrama cu paragenezele întregului sistem $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$ este redată în figura I.194. După cum este normal, diagrama nu include piropul (marcat în fig. I.189). El se formează alături de forsterit în amestecuri de spinel și diopsid aluminos în condiții hidrotermale (35 000 atm și 1 000°C).

Utilizarea datelor referitoare la echilibrele fazale respectiv parageneze în aplicațiile tehnologice impun cunoașterea traseelor de topire — solidifiere. Acestea la rîndul lor necesită cunoașterea suprafețelor, curbelor, respectiv punctelor de echilibru în sistemul spațial. Pentru subsistemul $M_2S—C_2S—MA—MgO$

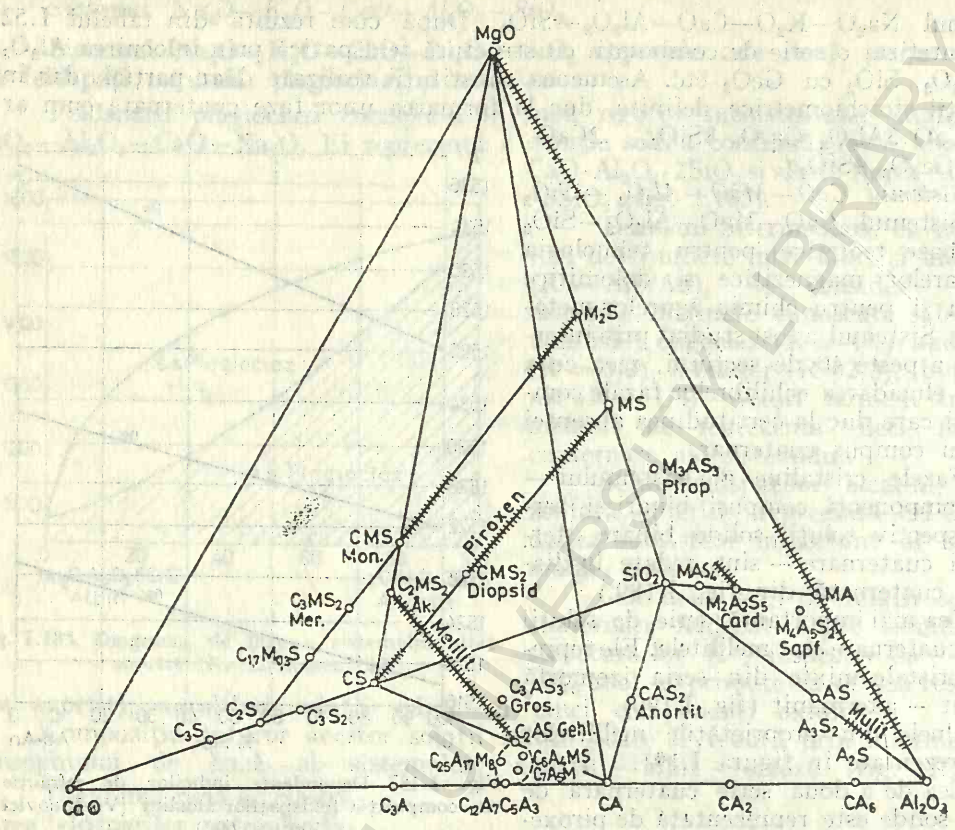


Fig. I.189. Diagrama fazelor cristaline în sistemul CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (J. H. Welch [248]).

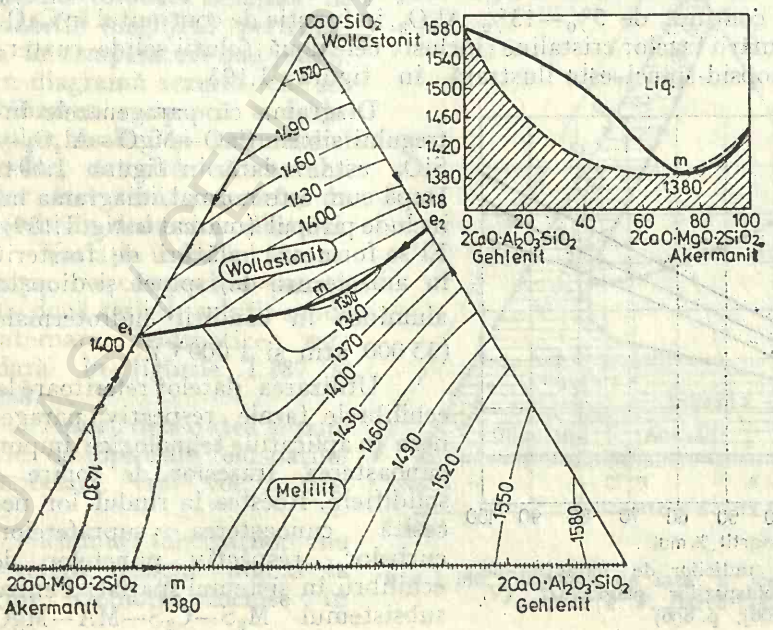


Fig. I.190. Diagrama de faze a sistemului akermanit-gehlenit-wollastonit (E. F. Osborn, J. F. Schairer [158]).

interesînd fabricarea refractarelor magnezitice în figura I.195 este redată diagrama elaborată de profesorul Șerban Solacolu. O diagramă analoagă pentru subsistemul CaO—MgO—C_2S—C_5A_3 este dată în figura I.196.

Pentru completarea informațiilor sînt date în continuare și alte diagrame de fază referitoare la acest sistem (fig. I.197—I.203).

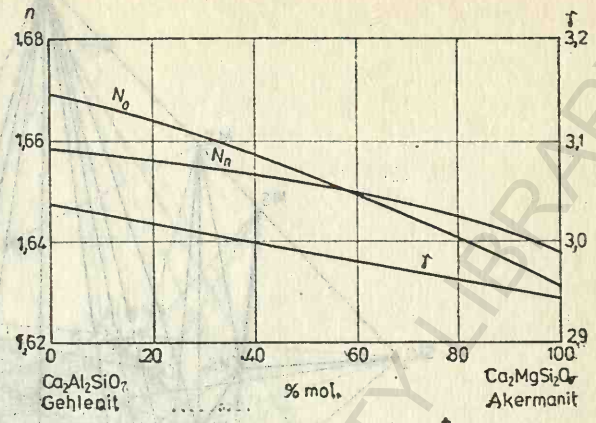
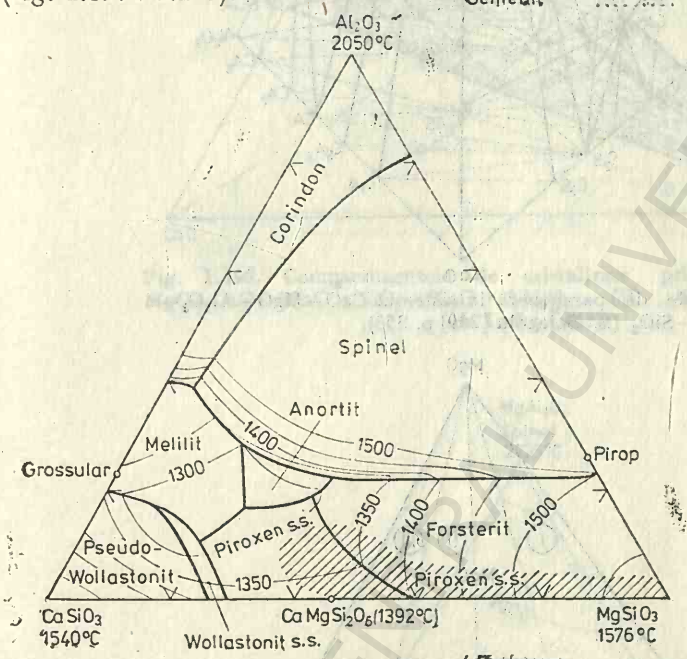


Fig. I.191. Dependența densității și indicilor de refracție de compoziție în seria melilitelor, după Goldsmith I. R. (A. N. Winchell [251], p. 466).



← Fig. I.192. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot SiO_2$—$MgO \cdot SiO_2$ — Al_2O_3 (E. R. Segnit [199]).

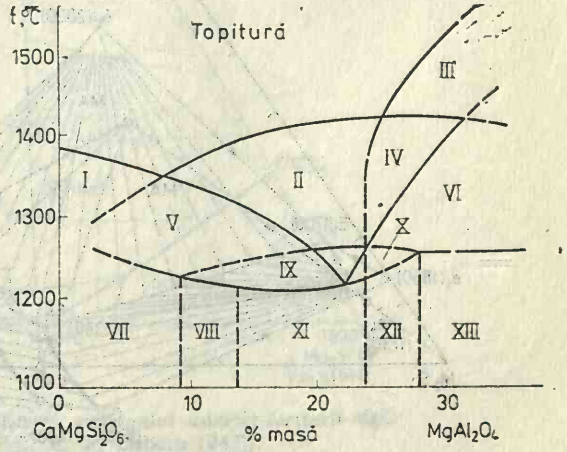


Fig. I.193. Succesiunea formării fazelor cristaline în secțiunea diopsid-spinel (A. S. Berejnoi [22] p. 258).

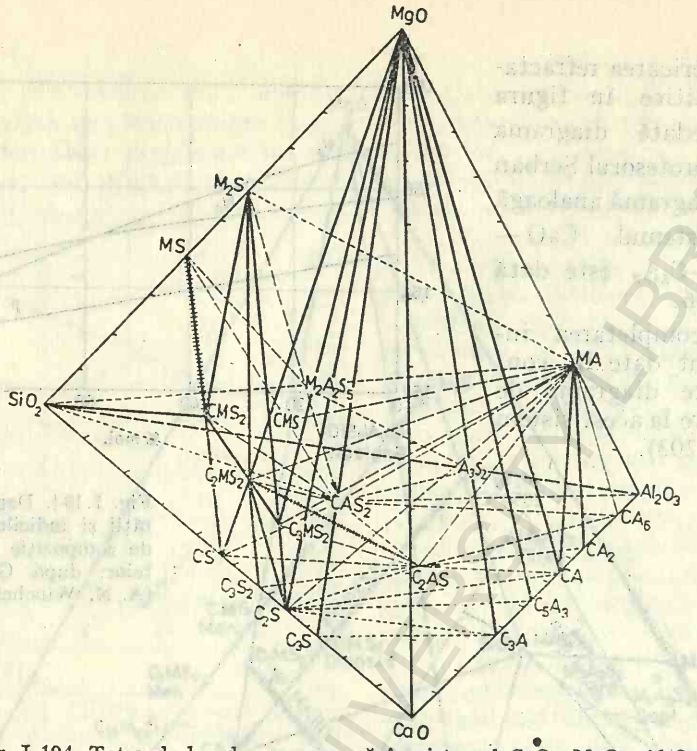


Fig. I.194. Tetraedrele de parageneză în sistemul $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$ (S. Solacolu [209] p. 353).

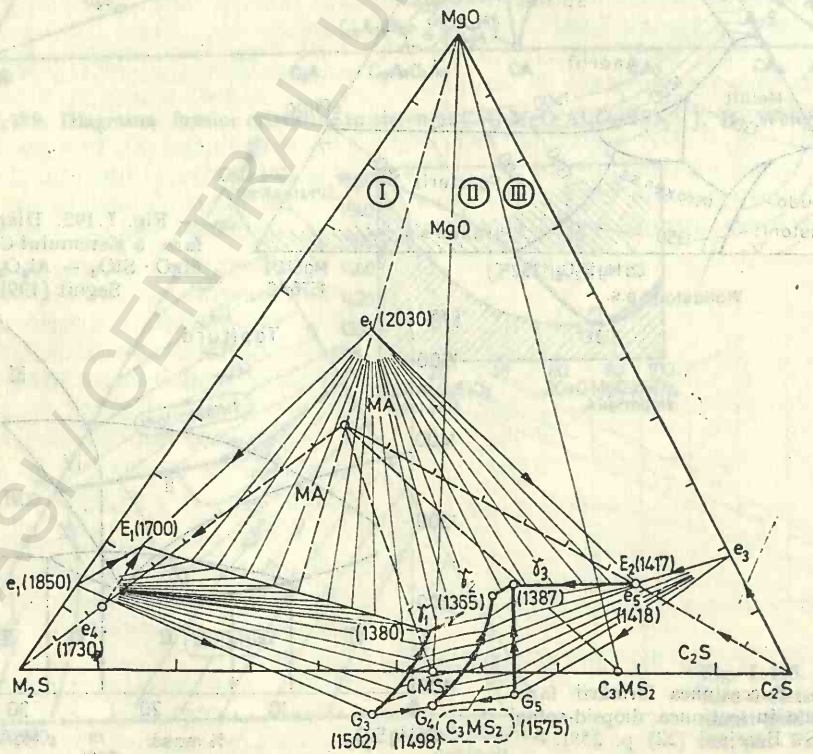


Fig. I.195. Compartimentele de cristalizare primară în sistemul $MgO—MgO \cdot Al_2O_3—2MgO \cdot SiO_2—2CaO \cdot SiO_2$ (S. Solacolu [209], p. 355)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

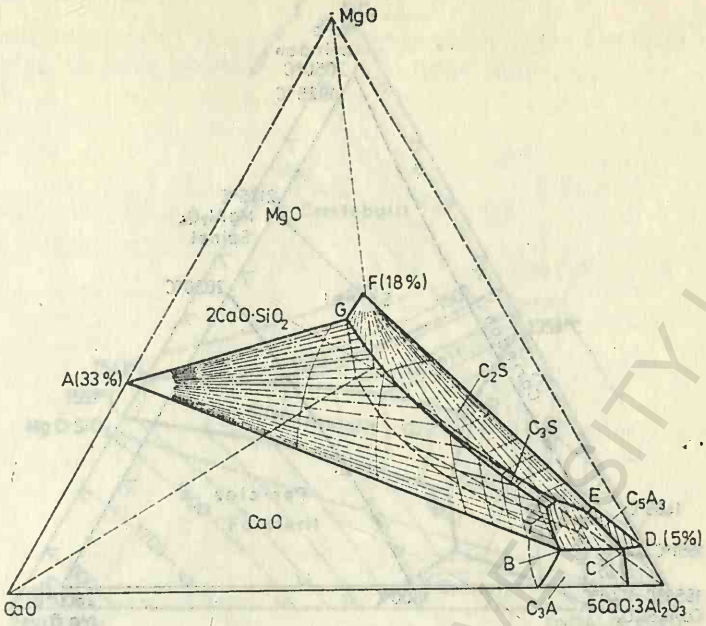


Fig. I.196. Compartimentele de cristalizare primară în sistemul $MgO-CaO-2CaO \cdot SiO_2-5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (H. F. M. Murdie, H. Insley [144].

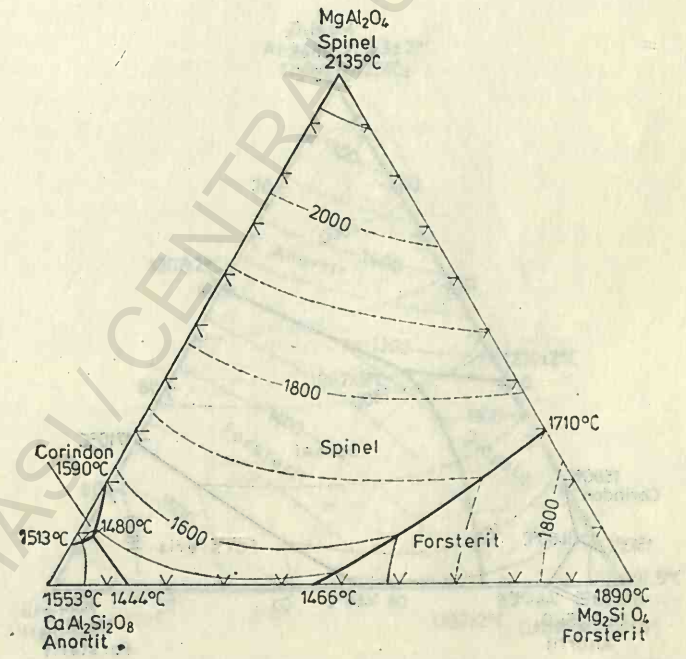


Fig. I.197. Diagrama de faze a sistemului anortit-forsterit-MgO (R. C. De Vries, E. F. Osborn [243]).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

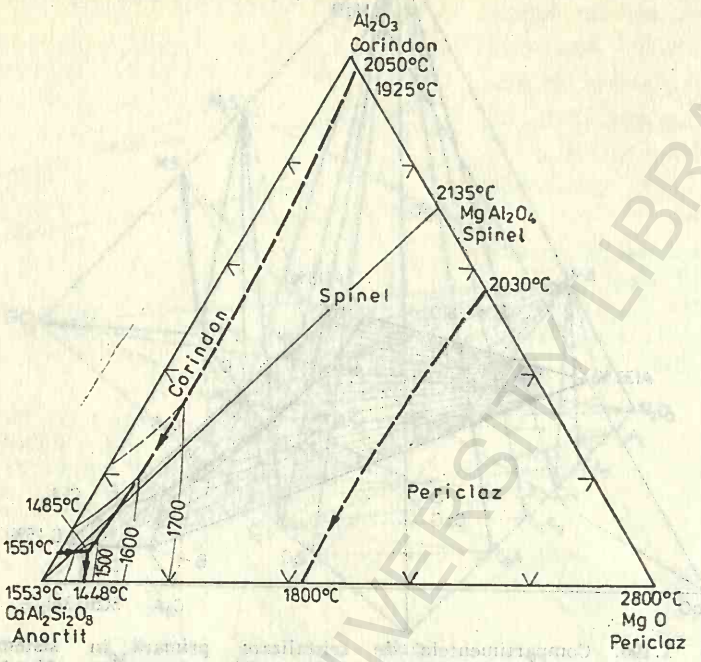


Fig. I.198. Diagrama de faze a sistemului anortit-MgO-Al_2O_3 (R. C. De Vries, E. F. Osborn [242]).

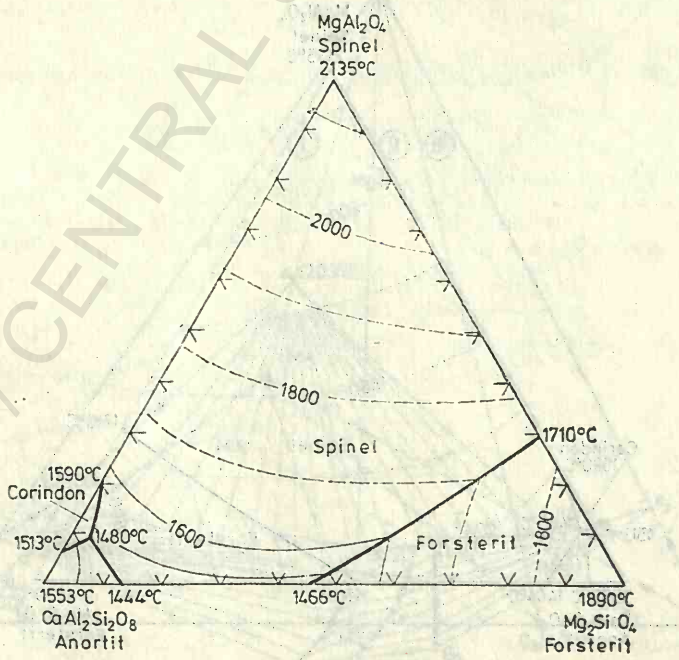


Fig. I.199. Diagrama de faze a sistemului anortit-forsterit-$MgO \cdot Al_2O_3$ (R. C. De Vries, E. F. Osborn [242]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

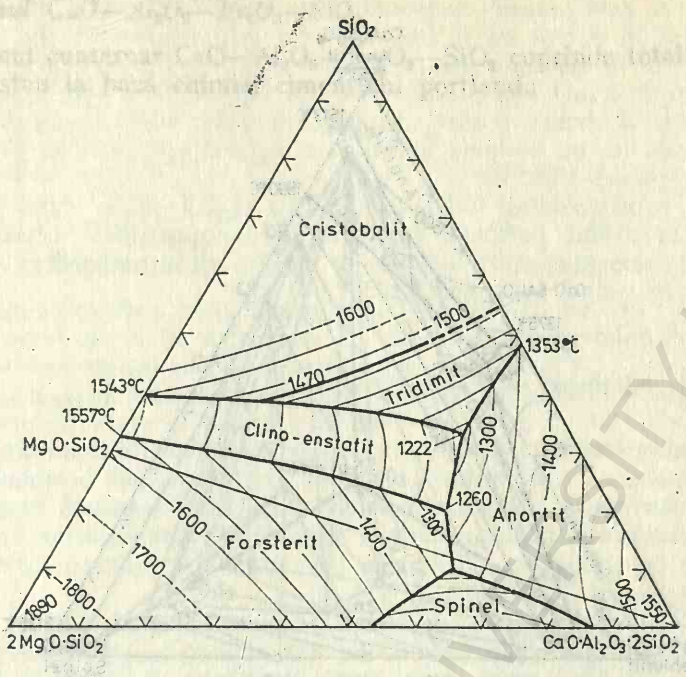


Fig. I.200. Diagrama de faze a sistemului anortit-forsterit-SiO_2 (O. Andersen [8¹]).

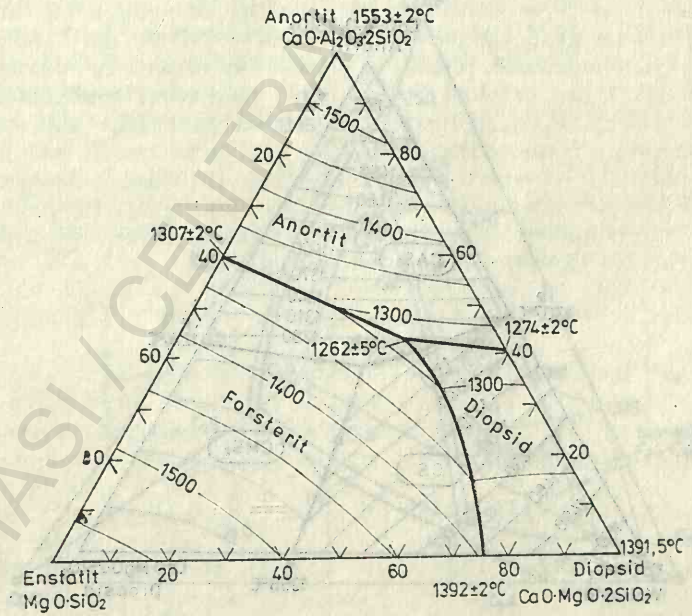


Fig. I. 201. Diagrama de faze a sistemului anortit-diopsid-enstatit (Kai Hytönen, J. F. Schairer [99]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

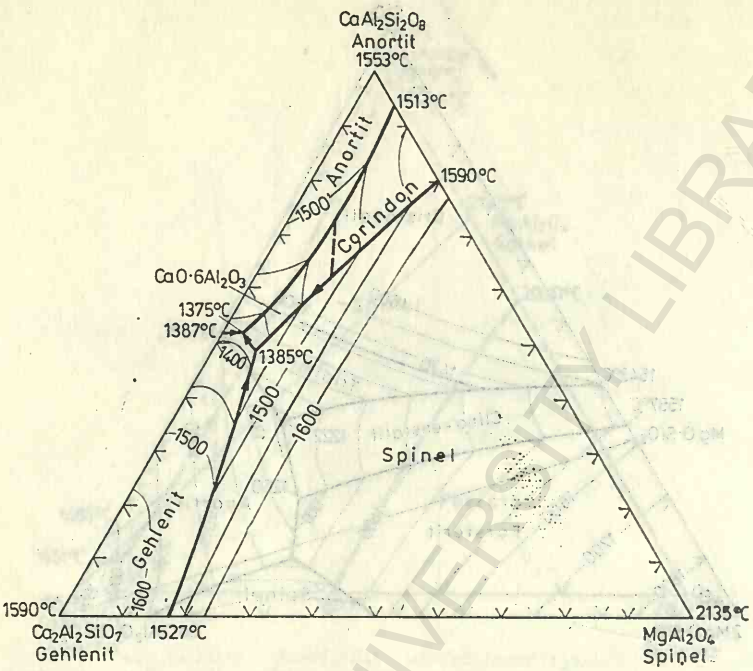


Fig. I.202. Diagrama de faze a sistemului anortit-wollastonit-diopsid (E.F. Osborn, J. F. Schairer [158]).

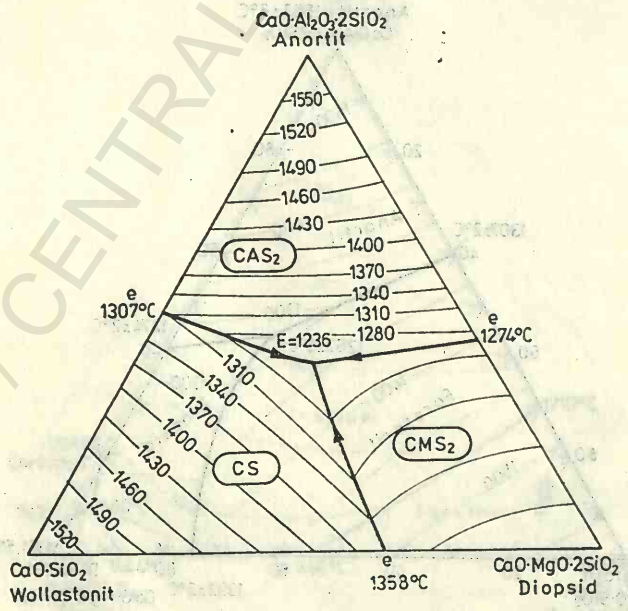


Fig. I.203. Diagrama de faze a sistemului anortit-gehlenit-$MgO \cdot Al_2O_3$ (R. C. De Vries, E. F. Osborn [243]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.2. Sistemul $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$

Sistemul cuaternar $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ cuprinde totalitatea compozițiilor care stau la baza chimiei cimentului portland.

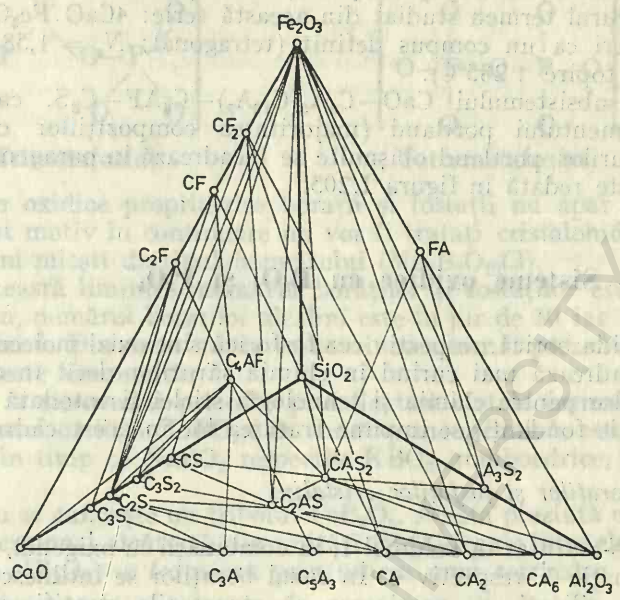


Fig. I.204. Tetraedrul paragenezelor sistemului $CaO-Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$ (A. S. Berejnoi [22], p. 282).

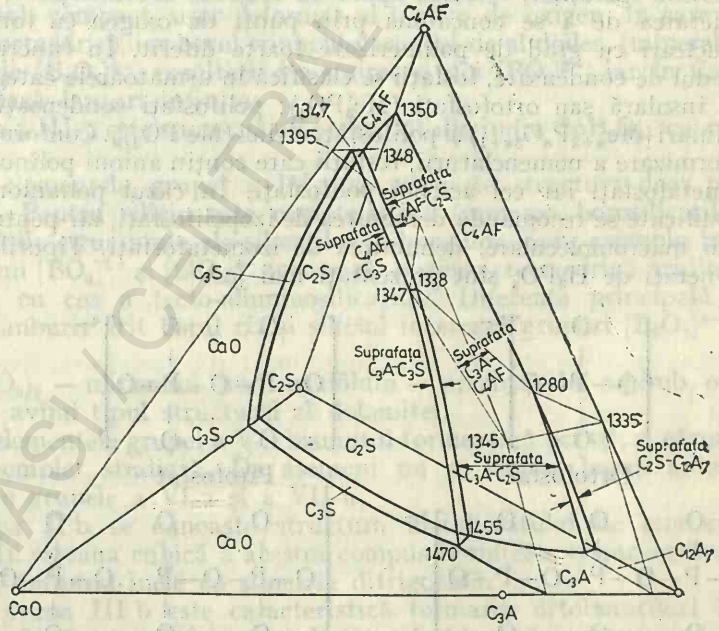


Fig. I.205. Diagrama de faze a sistemului $2CaO \cdot SiO_2—4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3—12CaO \cdot 7Al_2O_3—CaO$ (F. M. Lea, T. W. Parker, A. M. Schwaize [122]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tetraedrul cu paragenezele sistemului este redat în figura I.204. După cum rezultă din figură în sistem nu se formează compuși cuaternari. În sistem apar faze cuaternare sub forma unor soluții solide melilitice din seria gehlenit (C_2AS) și compusul ipotetic $2CaO.Fe_2O_3.SiO_2$. Deși nu reprezintă o combinație chimică propriu-zisă, singurul termen studiat din această serie: $4CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3.2SiO_2$, este descris uneori ca un compus definit (tetragonal; $N_g = 1{,}58$; $N_p = 1{,}575$; temperatură de topire 1 285°C).

Diagrama subsistemului $CaO—C_5A_3(C_{12}A_7)—C_4AF—C_2S$, care interesează direct chimia cimentului portland (majoritatea compozițiilor corespunzătoare obținerii cimenturilor portland obișnuite se încadrează în parageneza $C_3S—C_2S—C_4AF—C_3A$) este redată în figura I.205.

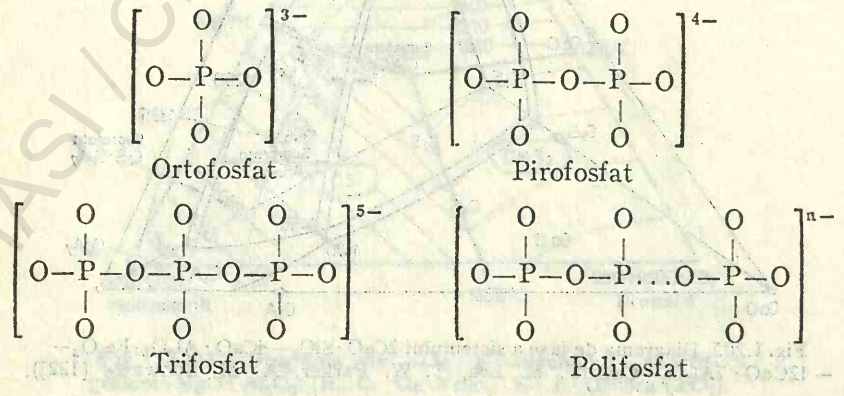
CAPITOLUL 11. Sisteme oxidice cu B_2O_3 și P_2O_5

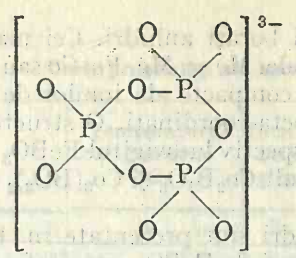
Deși anhidrida borică, respectiv cea fosforică sînt oxizi moleculari, iar boraţii și fosfaţii se încadrează mai curînd în chimia sărurilor decît în chimia oxidică, prin importanța lor pentru chimia și tehnologia sticlei și totodată ca componenți ai unor sisteme de fondanți, se impune tratarea lor în acest cadru.

11.1. Structura boraților și fosfaților cristalini

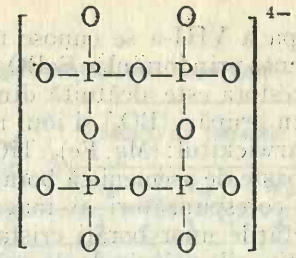
După cum s-a arătat în volumul I, în combinații cu oxigenul, borul prezintă cifrele de coordinație 3, respectiv 4. În cazul boraților se întîlnesc aceleași tipuri structurale ca la silicați, cu precizarea că structurile stratificate, respectiv cu schelet tridimensional sînt mult mai puțin răspîndite. În aceste structuri borul poate să apară într-o singură coordinație sau în ambele concomitent.

În structura fosfaților, fosforul apare cu cifra de coordinație 4, ionul PO_4^{3-} avînd proprietatea de a se concatena prin punți de oxigen cu formarea unor anioni polinucleari cu grad de polimerizare foarte diferit. În funcție de gradul respectiv, modul de condensare, fosfații se clasifică în următoarele categorii: fosfați cu structură insulară sau ortofosfați ($Me^I_3PO_4$); polifosfați condensați liniari sau metafosfați liniari ($Me^I_{n+2}P_nO_{3n+1}$) și polifosfați ciclici $(Me^IPO_3)_n$. Conform unei încercări de uniformizare a nomenclaturii, fosfații care conțin anioni polinucleari ciclici se numesc metafosfați iar cei aciclici polifosfați. În cazul polianionilor aciclici cu catene ramificate se recomandă denumirea de izopolifosfați, iar pentru cei ciclici cu ramificații macromoleculare, denumirea de izometafosfați. Tipurile principale de anioni generați de H_3PO_4 sînt prezentați mai jos.





Trimetafosfat



Tetrametafosfat

În sistemele oxidice propriu-zise boraţii şi fosfaţii nu apar decît în săruri anhidre. Din acest motiv în continuare nu vor fi trataţi cristalohidraţii, respectiv compuşii cu anioni micşti de tipul boracitului ($Mg_3B_7O_{13}Cl$).

Chiar cu această limitare, numărul boraţilor şi fosfaţilor este foarte mare. Astfel, de exemplu, numărul boraţilor alcalini este în jur de 30 iar cel al fosfaţilor de calciu de numai 6. Din acest motiv în continuare vor fi prezentaţi doar cei ai căror structură este cunoscută.

În grupa I a sistemului periodic primele trei metale formează metaboraţi Me^IBO_2. Metaboratul de litiu ($LiBO_2$), de simetrie monoclinică, este constituit din lanţuri de $[BO_2]$ în timp ce $NaBO_2$ respectiv KBO_2, romboedrice, conţin anionul plan $[B_3O_6]^{3-}$.

Pentru cesiu se cunoaşte un triborat CsB_3O_5. Acesta prezintă o reţea rombică cu schelet tridimensional alcătuită din unităţi $[B_3O_7]$ legate între ele prin punţi de oxigen. Gruparea $[B_3O_7]$ se formează prin unirea unui tetraedru $[BO_4]$ cu două triunghiuri $[BO_3]$.

Dintre boraţii elementelor alcalino-teroase este cunoscută structura ortoboratului şi piroboratului de magneziu — $Mg_3(BO_3)_2$, $Mg_2B_2O_5$ — respectiv a metaboratului de calciu — CaB_2O_4. Primul (mineral — kotoit) prezintă un aranjament hexagonal, compact, uşor deformat al ionilor de oxigen, în care magneziul ocupă lacune octaedrice, iar borul triunghiulare. Cel de al doilea (mineral — suanit) conţine ioni de $[B_2O_5]^{4-}$, rezultaţi din unirea a doi $[BO_3]^{3-}$, iar în CaB_2O_4 ionii $[BO_3]^{3-}$ formează lanţuri infinite.

În grupa a III-a este cunoscut un ortoborat din indiu InB_2O_3, cu o structură de tip calcit.

Pentru elementele grupei a IV-a se cunoaşte structura doar pentru unii boraţi micşti. Pentru siliciu este caracteristică formarea borosilicaţilor în care coexistă unităţile structurale ale silicaţilor şi boraţilor. Spre exemplu în danburit, $CaB_2Si_2O_8$, ionii $[BO_4]^{5-}$ şi $[SiO_4]^{4-}$ formează o reţea tetraedrică tridimensională, asemănătoare cu cea a tecto-aluminosilicaţilor. Diferenţa principală constă în aceea că în danburit atît borul cît şi siliciul formează grupări $[B_2O_7]^{8-}$, respectiv $[Si_2O_7]^{6-}$.

$CaSn(BO_3)_2$ — mineralul nordenskiöldin — prezintă în schimb o structură de ortoborat, avînd tipul structural al dolomitei.

Dintre elementele grupei a V-a bismutul formează 5 boraţi, a căror structură este însă incomplet studiată. De asemeni nu se cunosc boraţi anhidri pentru elementele din grupele a VI-a şi a VII-a.

În grupa II b se cunoaşte structura metaboratului de zinc cu formula: $Zn_4O(BO_2)_6$. În reţeaua cubică a acestui compus borul este tetracoordinat, 6 tetraedri de $[BO_4]$ formînd inele cu simetrie ditrigonală.

Pentru grupa III b este caracteristică formarea ortoboraţilor. Cationii de rază mică (Sc, Y) formează structuri de tip calcit iar cei cu raza mai mare (La) de tip aragonit.

În grupa a VIII-a se cunosc mai mulți borați anhidri. Cei mai importanți se pot reprezenta prin formula: $FeBO_3 . MeO$, unde Me = Mg, Fe, Co sau Ni. Rețeaua rombică a acestora este alcătuită din straturi compacte ale ionilor de oxigen între care se dispun grupări $[BO_3]$ și ioni metalici octa-coordinați. O structură analoagă prezintă și warwickitul: $(Mg, Fe)_3 . TiO[BO_3]$ respectiv ludwigitul $FeBO_3 . 2(Mg, Fe)O$.

Se cunoaște de asemeni că borații de cobalt $Co_2B_2O_5$ și $Co_3(BO_3)_2$ sînt izomorfi cu compușii corespunzători ai magneziului.

Proprietățile unor borați cristalini anhidri sînt prezentate în tabelul I.55.

Dintre tipurile principale de anioni generați de H_3PO_4, ortofosfații reprezintă categoria cea mai numeroasă și mai bine studiată.

În grupa I se cunoaște cu exactitate doar structura fosfatului terțiar de litiu, Li_3PO_4, care este izotip cu forsteritul.

Dintre fosfații alcalino-teroși se cunoaște structura ortofosfaților în seria: Ca, Sr, Ba. Toți trei cationii prezintă o modificație romboedrică cu celulă mare. La temperaturi ridicate Ca_3PO_4 prezintă o modificație monoclinică, tot cu structură insulară. Sr_3PO_4 și Ba_3PO_4, dacă se obțin prin precipitare din soluții, au o simetrie tot romboedrică, cu aranjament compact, în care cationul este coordonat cu 12 ioni de oxigen, din care 6 se găsesc la distanța de 3,23, respectiv 3,10, iar ceilalți la 2,80, respectiv 2,63 Å.

Ortofosfații de aluminiu și galiu: $AlPO_4$ și $GaPO_4$, prezintă modificații izotipe cu SiO_2.

$InPO_4$ și $TlPO_4$ prezintă o rețea rombică în care cationul este coordinat după un octaedru deformat de către oxigen.

Dintre elementele celorlalte grupe principale se cunoaște doar structura $BiPO_4$, care este de tip monazit.

Din grupele I b și II b se cunoaște doar structura Ag_3PO_4. Acesta prezintă o rețea cubică cu o distribuție particulară a ionilor de argint. Aceștia sînt așezați în două tipuri de goluri (octaedrică și cuboctaedrice) pe care le ocupă parțial.

Primele două elemente din grupa III b formează ortofosfați tetragonali izotipi cu zirconul. Lantanul precum și unele lantanide (Ce, Pr, Nd) respectiv actinide (Ac) prezintă o modificație hexagonală a $MePO_4$ de tip „monazit" — $CePO_4$. Această structură se caracterizează prin aceea că rețeaua hexagonală prezintă canale libere care se întind paralel cu axa de ordinul 6 și care permit înglobarea de apă zeolitică. Lantanul și lantanidele amintite prezintă și o modificație monoclinică cu densitatea mult mai mare și deci cu o structură mai compactă.

Din celelalte grupe secundare se cunoaște structura $CrPO_4$ și $FePO_4$. Primul este izomorf cu $InPO_4$, în timp ce ortofosfatul de fier este analog cu $AlPO_4$. Este interesant că în această structură Fe^{3+} este tetracoordinat.

Dintre numeroșii fosfați dubli $Li(Fe, Mn)PO_4$ are o structură de tipul forsteritului.

Structura fosfaților condensați este mult mai puțin cunoscută. Grupări $[P_2O_7]^{4-}$ formate prin unirea a două tetraedre de $[PO_4]^{3-}$ se întîlnesc în $Mg_2P_2O_7$, izomorf cu thortveititul ($Sc_2Si_2O_7$) și în grupa izotipă MeP_2O_7 (Me^{4+} = Si, Sn, Ti, Zr, Hf, U). În această structură cu rețea cubică Me^{4+} este hexacoordinat, SiP_2O_7 fiind singura combinație binară în care Si^{4+} este coordinat octaedric de către oxigen.

Studiile asupra metafosfaților liniari au arătat că aceștia prezintă lanțuri de tetraedri, care însă diferă unul față de altul prin periodicitate și gradul de polimerizare. Astfel în $NaPO_3$(II) unitatea structurală este formată din 3 tetraedri, în timp ce în metafosfatul de rubidiu din doi.

Determinarea gradului de polimerizare a metafosfatului de potasiu, obținut prin calcinarea KH_2PO_4, a arătat că lungimea lanțului fosfatic crește o dată cu temperatura de calcinare. Astfel, la 260 °C, lanțul cuprinde 2300 tetraedri, iar la

Unele proprietăţi ale boraţilor cristalini anhidri mai importanţi

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracţie			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	d, Å
0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	780°C → LiB_3 + topitură						3,25 3,95 3,56
$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	834°C → LiB_3 + topitură			1,605	1,602	1,576	3,09 3,26 3,77
$2Li_2O \cdot 5B_2O_3$	854°C topire						3,51 4,11 5,32
$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	917°C → topitură		hexagonal	1,605		1,560	4,07 2,66 2,59
$Li_2O \cdot B_2O_3$	850°C → topitură	2,14	monoclinic	1,616	1,612	1,540	2,92 3,20 1,59
$3Li_2O \cdot 2B_2O_3$	700°C → LiB + topitură						3,17 3,05 3,07
α-$2Li_2O \cdot B_2O_3$							3,23 3,10 2,39
β-$2Li_2O \cdot B_2O_3$							3,33 3,27 2,98
$3Li_2O \cdot B_2O_3$	690°C → Li_2O + topitură						3,09 2,63 2,68
$Na_2O \cdot 4B_2O_3$	816°C → topitură						3,27 3,05 4,49
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	742°C → topitură		rombic				6,53 5,25 4,33
$Na_2O \cdot B_2O_3$	966°C → topitură		romboedric				2,62 3,07 1,99
$K_2O \cdot B_2O_3$	950°C → topitură	2,348	hexagonal	1,526		1,450	2,82 3,04 2,27
$MgO \cdot B_2O_3$	1191°C topire	2,6		1,661		1,617	2,58 4,49 2,02
$2MgO \cdot B_2O_3$	1050°C → triclinic 1340°C → topitură	2,91	monoclinic	1,670	1,639	1,596	2,56 2,01 2,82

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.55 (continuare)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$3MgO \cdot B_2O_3$	1340 →°C topitură	3,04	rombic	1,673	1,653	1,652	2,67 2,23 2,18
$CaO \cdot 2B_2O_3$	986°C topire			1,638		1,568	
$CaO \cdot B_2O_3$	1544°C topire	2,65	rombic	1,682	1,656	1,540	3,04 3,40 2,14
$2CaO \cdot B_2O_3$	1298°C topire			1,676	1,672	1,585	
$3CaO \cdot B_2O_3$	1479°C topire			1,728		1,630	
$SrO \cdot 2B_2O_3$		4,03 (RX)	rombic				2,66 2,02 2,73
$SrO \cdot B_2O_3$		3,349 (RX)	rombic	1,66	1,65	1,632	3,47 6,01 2,69
$BaO \cdot 4B_2O_3$			rombic				3,33 2,90 5,25
$BaO \cdot 2B_2O_3$		3,558 (RX)	monoclinic	1,666	1,610	1,594	3,13 3,80 4,91
α-$BaO \cdot B_2O_3$		3,75 (RX)	trigonal	1,658		1,530	3,62 3,32 5,98
β-$BaO \cdot B_2O_3$				1,667		1,528	3,50 3,58 2,06
$3BaO \cdot B_2O_3$				1,678		1,757	2,82 3,24 3,02
$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$		3,28	hexagonal	1,653		1,640	4,27 1,39 2,19
$2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	1035°C topire incongruentă	2,93	rombic	1,645	1,610	1,605	5,29 5,23 4,90
$3Al_2O_3 \cdot B_2O_3$			rombic	1,623	1,603	1,586	
$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	1440°C topire		rombic	1,627	1,610	1,620	5,33 4,35 3,35
$PbO \cdot 2B_2O_3$		5,872 (RX)	rombic	1,935		1,915	2,67 3,95 5,42
$PbO \cdot B_2O_3$							3,12 3,59 2,86
$5PbO \cdot 4B_2O_3$	548°C topire			1,96	1,93	1,91	5,89 3,39 3,16

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0	1	2	3	4	5	6	7
α-$2PbO \cdot B_2O_3$	497°C topire			2,025		1,965	3,62 3,99 3,18
β-$2PbO \cdot B_2O_3$	473°C → α-P_2B			2,11	2,10	2,08	3,05 5,55 3,42
$4PbO \cdot B_2O_3$	555°C topire			2,24	3,20	2,15	3,07 3,02 2,87
$Bi_2O_3 \cdot 4B_2O_3$	715°C topire						11,0 4,08 5,97
$Bi_2O_3 \cdot 3B_2O_3$	708°C topire			> 1,90		1,77	3,17 4,04 6,25
$3Bi_2O_3 \cdot 5B_2O_3$	722°C topire					1,88	5,27 5,25 6,15
$2Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$	675°C topire						3,10 3,11 3,09
$12Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$			cubic				3,20 2,70 1,74
$FeO \cdot B_2O_3$							4,48 2,64 2,83
$3CoO \cdot B_2O_3$		4,66	rombic				2,69 2,25 1,74
$CuO \cdot B_2O_3$	970°C topire	3,86					3,88 2,51 5,30
$ZnO \cdot 2B_2O_3$							5,22 2,82 3,14
α-$ZnO \cdot B_2O_3$	982°C topire	3,605	cubic		1,739		3,05 1,76 1,53
β-$ZnO \cdot B_2O_3$	900°C → α			1,682		1,638	2,55 4,16 5,29
α-$5ZnO \cdot B_2O_3$	1045°C topire						1,96 2,94 1,09
β-$5ZnO \cdot B_2O_3$	964°C → αZ_5B			1,75	1,74	1,67	3,25 1,94 2,56
$CdO \cdot 2B_2O_3$		3,52	rombic				5,38 3,19 4,16
$2CdO \cdot 3B_2O_3$	980°C topire			1,63		1,617	3,21 3,73 2,56

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0.	1	2	3	4	5	6	7
$3CdO \cdot 2B_2O_3$	1005°C topire			1,79		1,745	2,84 4,64 1,36
α-$2CdO \cdot B_2O_3$	980°C topire	5,24 (RX)	triclinic				4,63 2,84 2,78
β-$2CdO \cdot B_2O_3$	900°C $\rightarrow \alpha$			1,79		1,775	
α-$3CdO \cdot B_2O_3$	1020°C topire						2,98 2,90 3,41
β-$3CdO \cdot B_2O_3$	870°C $\rightarrow \alpha$						2,87 2,68 2,44
$Y_2O_3 \cdot B_2O_3$		4,51 (RX)	hexagonal				3,27 2,89 2,63
$La_2O_3 \cdot 3B_2O_3$	1141°C topire			1,791	1,769	1,694	3,24 5,07 2,84
β-$La_2O_3 \cdot B_2O_3$	1488°C $\rightarrow \alpha$	5,3 (RX)	rombic	1,882	1,876	1,800	3,49 3,39 2,04
$3La_2O_3 \cdot B_2O_3$	1386°C topire incongruentă			1,953	1,948	1,907	3,3 3,2 3,46
α-$Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$							3,08 3,65 4,29
β-$Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$		5,95 (RX)	rombic				3,43 3,30 2,38
$Sm_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,01 (RX)	hexagonal				3,34 2,68 1,93
$Eu_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,12 (RX)	hexagonal				3,33 2,64 1,92
$Gd_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,36 (RX)	hexagonal				3,32 2,66 4,43
$Ho_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,84 (RX)	hexagonal				3,27 2,63 4,41
$Er_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,97 (RX)	hexagonal				3,25 2,62 1,88
$Tm_2O_3 \cdot B_2O_3$		7,13 (RX)	hexagonal				3,25 2,61 4,38
$Lu_2O_3 \cdot B_2O_3$		6,87 (RX)	hexagonal				2,93 3,76 2,45

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.55 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7
$ThO_2 \cdot B_2O_3$	1475°C topire	5,53	monoclinic	1,823	1,75	1,729	5,35 3,42 3,46
$Ta_2O_5 \cdot B_2O_3$		7,62	tetragonal				1,59 3,10 2,33
$Cr_2O_3 \cdot B_2O_3$	1250°C topire incongruentă	4,2	hexagonal				2,65 3,46 2,06
$MnO \cdot B_2O_3$							2,68 4,52 2,88
$3MnO \cdot 2B_2O_3$		3,61	triclinic	1,676	1,638	1,617	
$3MnO \cdot B_2O_3$							2,76 2,57 2,22
$CoO \cdot 2B_2O_3$	1150°C topire			1,86		1,82	
$3CoO \cdot B_2O_3$	1270°C topire			1,89		1,86	
$2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$		3,48	rombic	1,7065		1,6969	2,14 1,62 3,24
$3MgO \cdot TiO_2 \cdot B_2O_3$		3,35	rombic	1,83	1,809	1,806	2,57 2,08 1,60
$3Al_2O_3 \cdot Y_2O_3 \cdot 4B_2O_3$		4,37 (RX)	hexagonal				2,69 2,32 5,34
$3MgO \cdot MnO \cdot Mn_2O_3 \cdot B_2O_3$ ortopinakiolit		4,03	rombic				2,59 5,17 2,52
$3MgO \cdot MnO \cdot Mn_2O_3 \cdot B_2O_3$ pinakiolit		3,88	monoclinic	2,065	2,05	1,908	2,52 2,70 3,42
$4(Mg, Fe)O \cdot Fe_2O_3 \cdot B_2O_3$		3,86	rombic	1,97	1,83	1,83	2,67 2,23 2,18
$3(Mg, Fe)O \cdot TiO_2 \cdot B_2O_3$		3,35	rombic	1,83	1,809	1,806	2,58 1,60 1,50
$Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot B_2O_3$	766°C topire		cubic		1,572		

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Unele proprietăţi ale fosfaţilor cristalini anhidri mai importanţi

Compusul	Temperaturile caracteristice °C	Densitatea g/cm³	Sistemul cristalin	Indicii de refracţie			Linii RX principale
				N_g	N_m	N_p	*d*, Å
0	1	2	3	4	5	6	7
β-$3Li_2O \cdot P_2O_5$		2,479 (RX)	rombic	1,550		1,538	3,97 3,80 2,64
α-$3Li_2O \cdot P_2O_5$	1225°C → topitură	2,438 (RX)	rombic	1,56	1,556	1,550	3,98 3,83 3,59
$2Li_2O \cdot P_2O_5$	885°C → topitură			1,536	1,524	1,513	4,12 3,18 3,60
$Li_2O \cdot P_2O_5$	665°C → topitură			1,543	1,532		
α-$3Na_2O \cdot P_2O_5$	1583°C → topitură						
β-$3Na_2O \cdot P_2O_5$	1474°C → α-$3Na_2O \cdot P_2O_5$	2,537			1,535		2,55 4,25 2,70
$2Na_2O \cdot P_2O_5$	978°C → topitură		hexagonal	1,496		1,475	4,41 2,70 2,73
$5Na_2O \cdot 3P_2O_5$ (I)	622°C → $2Na_2O \cdot P_2O_5$ + + topitură	2,52	monoclinic	1,504	1,478	1,477	4,47 2,76 4,60
$5Na_2O \cdot 3P_2O_5$ (II)				1,502	1,477	1,470	2,68 4,55 2,60
α-$Na_2O \cdot P_2O_5$	620°C topire			1,48	1,478	1,474	
β-$Na_2O \cdot P_2O_5$			rombic	1,529	1,510	1,498	2,86 3,08 4,98
$3K_2O \cdot P_2O_5$		2,564	rombic				3,03 2,75 2,56
$2K_2O \cdot P_2O_5$	1104°C → topitură			1,502		1,498	2,92 4,85 3,53
$5K_2O \cdot 3P_2O_5$	613°C → $2K_2O \cdot P_2O_5$ + + topitură			1,520		1,516	2,97 2,72 1,92

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.56 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7
$K_2O \cdot P_2O_5$	813°C → topitură			1,483		1,465	3,18 5,47 4,44
α-$3MgO \cdot P_2O_5$	1357°C → topitură						
β-$3MgO \cdot P_2O_5$	1055°C → α						
$2MgO \cdot P_2O_5$	1382°C topire	3,058	monoclinic	1,615	1,604	1,602	3,02 2,98 4,14
α-$3CaO \cdot P_2O_5$	1720°C → topitură	2,814	rombic				
β-$3CaO \cdot P_2O_5$	1430°C → α		monoclinic	1,591	1,589	1,588	2,91 2,62 3,88
γ-$3CaO \cdot P_2O_5$	~ 1350°C → β	3,07 (RX)	hexagonal	1,629		1,626	2,88 2,61 3,21
$4CaO \cdot P_2O_5$	1720°C → CaO + topitură		monoclinic	1,643	1,651	1,656	2,80 2,77 2,71
α-$2CaO \cdot P_2O_5$	1353°C → topitură	2,95	rombic	1,605	1,599	1,584	3,30 3,21 1,89
β-$2CaO \cdot P_2O_5$	1140°C → α	3,09	tetragonal	1,639		1,630	3,02 3,22 3,09
γ-$2CaO \cdot P_2O_5$	~725°C → β						2,93 3,10 3,06
$4CaO \cdot 3P_2O_5$ trömelit	985° → topire incongruentă	2,86 (RX)	triclinic	1,605	1,594	1,584	3,09 2,96 4,77
α-$CaO \cdot P_2O_5$	984°C topire		rombic	1,595	1,591	1,587	3,74 3,48 3,29
β-$CaO \cdot P_2O_5$	963°C → α	2,82	monoclinic	1,596	1,587	1,573	3,57 3,13 3,72
$2CaO \cdot 3P_2O_5$	774°C → CP + topitură			1,513	1,511	1,477	
$CaO \cdot 2P_2O_5$	810°C → topitură			1,499	1,497	1,470	6,09 4,38 3,83

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0	1	2	3	4	5	6	7
$3SrO \cdot P_2O_5$		4,53	romboedric				3,01 2,69 2,01
$2SrO \cdot P_2O_5$		3,86	tetragonal				3,10 3,33 3,45
$3BaO \cdot P_2O_5$		5,25 (RX)	romboedric				3,16 2,79 1,92
$2BaO \cdot P_2O_5$			rombic				3,93 2,81 2,71
α-$3BaO \cdot 2P_2O_5$							3,83 3,45 3,03
β-$3BaO \cdot 2P_2O_5$							3,34 3,63 3,52
$B_2O_3 \cdot P_2O_5$		2,76	tetragonal	1,601		1,595	3,62 2,25 1,87
$B_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma densă)		3,05	hexagonal	1,648		1,636	3,06 3,90 3,62
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma α-cuarț)	>2000°C topire	2,6	hexagonal	1,530		1,523	3,37 4,28 1,84
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma β-cristobalit)			rombic	1,578	1,556	1,546	7,04 6,28 4,98
$Ga_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma α-cuarț)		3,57 (RX)	trigonal (hexagonal)	1,598		1,593	3,37 4,24 2,32
$Ga_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma β-cristobalit)	933°C → f. α-cristobalit	3,26 (RX)	rombic				1,48 4,01 1,52
$Ga_2O_3 \cdot P_2O_5$ (forma α-cristobalit)	1670°C topire	2,98 (RX)	tetragonal				4,12 2,89 2,54
$In_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,829 (RX)	rombic	1,623	1,618	1,608	2,69 4,43 4,00
$3Tl_2O \cdot P_2O_5$		7,609 (RX)	hexagonal				3,24 2,94 1,87

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.56 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7
$Tl_2O_3 \cdot P_2O_5$		6,461 (RX)	rombic				2,78 4,48 4,01
$2SiO_2 \cdot P_2O_5$			hexagonal				3,54 8,04 4,02
$SiO_2 \cdot P_2O_5$			cubic				3,70 3,34 3,03
$2GeO_2 \cdot P_2O_5$		3,64	hexagonal				4,03 3,98 3,59
$3SnO \cdot P_2O_5$		3,823					3,98 3,11 4,39
$SnO_2 \cdot P_2O_5$		3,957	cubic				3,98 4,61 2,29
α-$3PbO \cdot P_2O_5$	1014°C → topitură	7,011	hexagonal	1,959		1,927	2,90 4,01 2,81
β-$3PbO \cdot P_2O_5$	171°C → α						2,25 3,12 2,47
α-$4PbO \cdot P_2O_5$	980°C → topitură		hexagonal				2,94 4,25 4,09
$2PbO \cdot P_2O_5$	824°C → topitură						3,34 3,46 3,13
$PbO_2 \cdot P_2O_5$			cubic				2,42 1,80 1,54
$PbO \cdot P_2O_5$							4,35 5,91 3,22
$8PbO \cdot P_2O_5$	850°C → topitură						
β-$Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$		5,36 (RX)	hexagonal				4,42 3,03 2,85
α-$Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$		6,22 (RX)	monoclinic				3,56 2,92 2,51

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0	1	2	3	4	5	6	7
$Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$ (tip monozit)		6,861 (RX)	monoclinic				3,07 2,86 4,16
$2Ag_2O \cdot P_2O_5$							2,75 2,77 3,29
$5Ag_2O \cdot 3P_2O_5$							2,60 2,86 8,70
α-$3ZnO \cdot P_2O_5$	1060°C → topitură						3,29 2,87 3,09
β-$3ZnO \cdot P_2O_5$	940°C → α	3,998	rombic				3,60 3,07 3,99
α-$2ZnO \cdot P_2O_5$	1017°C → topitură		monoclinic				3,02 2,55 2,10
β-$2ZnO \cdot P_2O_5$	132°C → α		monoclinic				3,01 2,54 3,03
$3CdO \cdot P_2O_5$	1180°C → topitură						3,29 3,35 3,41
$2CdO \cdot P_2O_5$	1120°C → topitură						3,09 3,26 3,06
$Sc_2O_3 \cdot P_2O_5$		3,707 (RX)	tetragonal				3,29 2,46 1,69
$Y_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,4	tetragonal	1,815		1,720	3,43 1,76 2,55
$La_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,122	hexagonal				3,04 2,17 6,08
$La_2O_3 \cdot P_2O_5$ (tip monozit)			monoclinic				3,12 3,31 2,15
$Sc_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,19	hexagonal				3,08 6,08 3,53
$CeO_2 \cdot P_2O_5$			cubic				4,26 2,59 4,95

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

0	1	2	3	4	5	6	7
$Nd_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,33 (RX)	hexagonal				3,02 2,15 1,85
$Er_2O_3 \cdot P_2O_5$		6,15 (RX)	tetragonal				3,43 2,55 4,52
$Lu_2O_3 \cdot P_2O_5$			tetragonal				2,59 3,40 1,74
$3ThO_2 \cdot 2P_2O_5$		3,85	monoclinic				6,27 5,91 5,04
$3ThO_2 \cdot P_2O_5$							3,08 3,32 3,92
$2ThO_2P_2O_5$							4,61 3,2 4,29
$ThO_2 \cdot P_2O_5$			cubic				4,35 5,04 2,63
$3UO_2 \cdot 2P_2O_5$			monoclinic				4,43 3,53 2,97
$3UO_2 \cdot P_2O_5$							2,77 3,50 3,84
$2UO_2 \cdot P_2O_5$							4,16 4,48 2,74
α-$UO_2 \cdot P_2O_5$			cubic				4,30 4,98 2,60
β-$UO_2 \cdot P_2O_5$		5,23	rombic	1,796	1,79	1,734	3,52 4,36 6,35
$TiO_2 \cdot P_2O_5$		3,106	cubic				3,91 1,50 3,50
$2ZrO_2 \cdot P_2O_5$							3,33 2,58 1,74
$ZrO_2 \cdot P_2O_5$	~ 1600°C → $2ZrO_2 \cdot P_2O_5$		cubic				4,12 2,49 2,92

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.56 (continuare)

0	1	2	3	4	5.	6	7
$H_2O_2 \cdot P_2O_5$		4,278	cubic				1,57 2,47 1,62
$Nb_2O_5 \cdot P_2O_5$							3,45 3,20 1,88
$Ta_2O_5 \cdot P_2O_5$							4,07 3,30 2,47
α-$Cr_2O_3 \cdot P_2O_5$		4,62 (RX)	rombic	1,844		1,761	5,39 2,74 5,20
β-$Cr_2O_3 \cdot P_2O_5$		3,971 (RX)	rombic				2,50 3,52 4,30
$MoO_3 \cdot P_2O_5$		3,33	rombic				2,96 3,42 3,85
$WO_3 \cdot P_2O_5$			monoclinic				3,85 2,87 4,89
$3MnO \cdot P_2O_5$							3,28 2,87 2,53
$2MnO \cdot P_2O_5$							3,10 2,95 2,60
$3FeO \cdot P_2O_5$							2,84 3,42 2,73
$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$	1240°C → topitură						3,47 3,02 4,39
$2Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$	1095°C topire incongruentă						3,09 2,08 1,02
$2Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5$							5,17 3,43 3,09
$3CoO \cdot 2P_2O_5$	1160°C → topitură	2,587	monoclinic				3,44 4,33 4,07
$2CoO \cdot P_2O_5$	1240°C → topitură						
$Li_2O \cdot 2(Fe, Mn)O \cdot P_2O_5$		3,527 (RX)	rombic	1,692	1,687	1,686	2,54 4,29 3,51
$3Na_2O \cdot K_2O \cdot 4P_2O_5$	552°C topire		rombic	1,514	1,500	1,493	2,97 3,10 8,90
$Na_2O \cdot 2BeO \cdot P_2O_5$		2,84	monoclinic	1,561	1,558	1,552	2,84 3,65 2,28
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$			rombic				2,70 2,61 1,89

BCU MSI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul I.56 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$			hexagonal				2,78 2,62 1,91
$Na_2O \cdot 2BaO \cdot P_2O_5$		4,43	rombic				2,81 2,90 4,02
$Na_2O \cdot 2MnO \cdot P_2O_5$		3,41	rombic	1,684	1,674	1,671	2,67 3,15 2,61
α-$K_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$		2,84 (RX)	hexagonal				2,99 2,79 2,05
β-$K_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$		2,83	rombic				2,99 2,79 2,06
$K_2O \cdot 2SrO \cdot P_2O_5$		3,43 (RX)	hexagonal				3,01 2,79 2,07
$K_2O \cdot 2SrO \cdot P_2O_5$		3,75	rombic				2,92 2,77 2,02
$K_2O \cdot 2BaO \cdot P_2O_5$			rombic				3,04 2,95 4,94
$CaO \cdot 2BeO \cdot P_2O_5$		2,877	rombic	1,604	1,601	1,595	3,67 3,03 2,78
$3(Ca, Mg)O \cdot P_2O_5$		3,12	hexagonal	1,629		1,626	2,86 2,57 1,70
$CaO \cdot ThO_2 \cdot P_2O_5$		5,21 (RX)	monoclinic				3,05 2,83 3,24
$3(Ca, Fe, Mn)O \cdot P_2O_5$		3,75	monoclinic	1,736	1,714	1,709	2,86 3,50 2,72
$(Ce, La)_2O_3 \cdot P_2O_5$ monazit		5,1	monoclinic	1,837– 1,849	1,788– 1,801	1,787– 1,800	3,09 3,31 2,88
$(Y, Er)_2O_3 \cdot P_2O_5$ xenotim		4,68	tetragonal	1,82		1,72	3,45 2,56 1,77
$3(Fe, Mn)O \cdot P_2O_5$		3,41	rombic	1,91– 1,92	1,86– 1,89	1,85– 1,86	3,48 4,29 2,73
$7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$	1800 – 1900°C topire	3,065	rombic	1,661– 1,69	1,642– 1,675	1,642– 1,680	2,66 2,88 1,94
$5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$	1700 – 1850°C topire		monoclinic	1,64	1,636	1,632	2,81 2,60 2,57

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

665 °C 19 500. În mod corespunzător masa moleculară variază de la 250 000 la cîteva milioane. Metafosfatul de sodiu prezintă în schimb un macroanion indefinit $(PO_3)_\infty$ cu o periodicitate egală cu 4.

Caracteristicile unor fosfați cristalini anhidri sînt cuprinse în tabelul I.56.

11.2. *Sisteme binare și ternare cu* B_2O_3

Sistemele B_2O_3 cu oxizi alcalini se caracterizează prin temperaturi de topire scăzute, maximele curbei lichidus fiind sub 1000 °C iar unele eutectice coboară sub 700 °C.

Aceste particularități fac ca sistemele borato-alcaline să stea la baza obținerii unor sticle ușor fuzibile (aceasta bazată și pe tendința de subrăcire a topiturilor) utilizate în tehnica glazurării și emailării precum și a unor solvenți de temperatură ridicată.

În figurile I.206, 1.207 și I.208 sînt redate diagramele de fază a sistemelor $Me_2O-B_2O_3$ (Me = Li, Na, K).

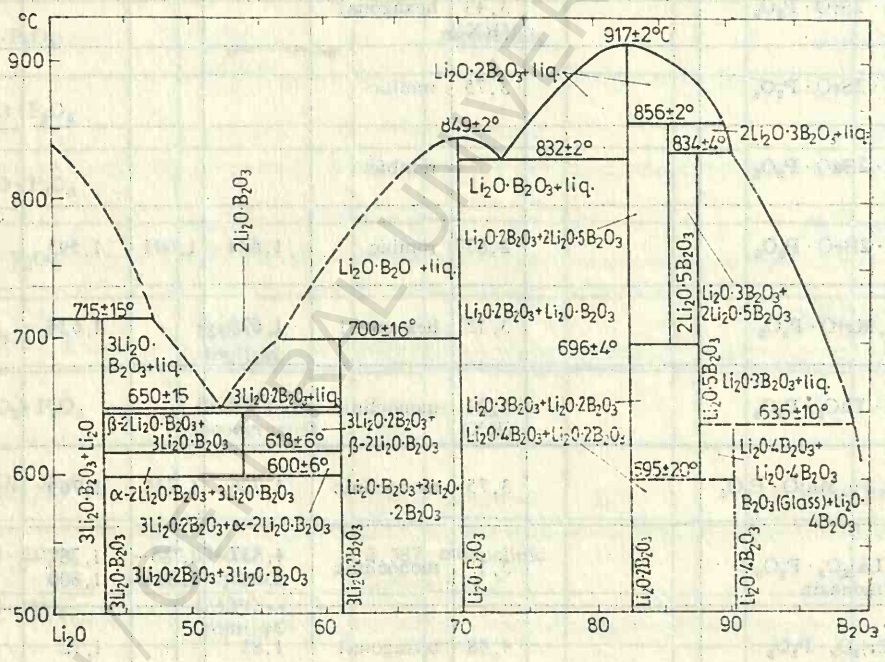


Fig. I.206. Diagrama de faze a sistemului $Li_2O-B_2O_3$ (B. S. R. Sastry, F. A. Hummel [182]).

Se remarcă numărul mare de compuși care se formează în fiecare din aceste sisteme precum și absența unor soluții solide. Caracteristicile fazelor cristaline mai importante sînt cuprinse în tabelul I.55.

Pentru chimia sticlelor speciale prezintă importanță și unele sisteme de forma $MeO-B_2O_3$. Dintre acestea cele mai importante sînt *sistemele:* $BaO-B_2O_3$ *și* $PbO-B_2O_3$.

Diagramele acestor sisteme, redate în figurile I.209 și I.210, pun în evidență anumite asemănări, în primul rînd nemiscibilitatea topiturilor în domeniul bogat în B_2O_3 (remarcat de altfel și la sistemele $MeO-SiO_2$), apoi formarea a numeroși compuși și absența soluțiilor solide.

Diferența importantă între cele două sisteme constă în temperaturile caracteristice de topire pentru marea majoritate a compozițiilor. Astfel, în timp ce în sistemul $PbO-B_2O_3$ toată curba lichidus (cu excepția zonei cu peste 95% PbO) se găsește sub 800 °C, în sistemul $BaO-B_2O_3$, de la 50% BaO, depășește 900 °C iar punctele de topire a $BaO \cdot B_2O_3$ și $3BaO \cdot B_2O_3$ ating chiar 1105 respectiv 1383 °C.

Fuzibilitatea ridicată a tuturor compozițiilor din sistemul $PbO-B_2O_3$ face ca acestea să stea la baza obținerii unor glazuri ceramice și emailuri de sticlă.

Proprietățile fondante ale B_2O_3, remarcate în sisteme binare, își găsesc valorificarea practică în cadrul unor sisteme ternare sau polinare. Astfel, sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ încadrează o gamă largă de compoziții care stau la baza fabricării sticlelor silico-boro-sodice (sticla pyrex și vycor).

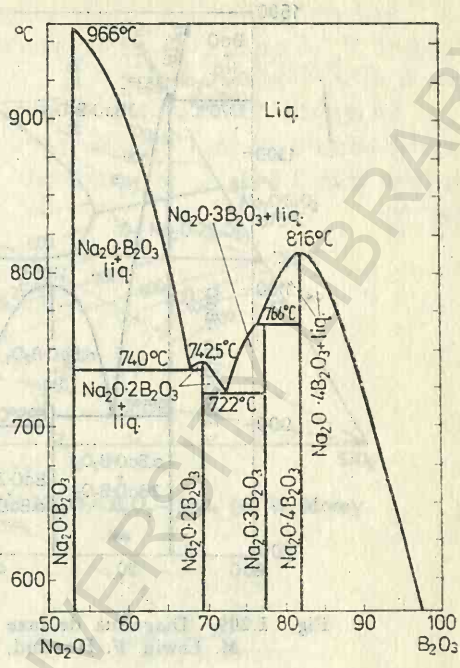


Fig. I.207. Diagrama sistemului $Na_2O-B_2O_3$ (G. W. Morey, H. E. Merwin [139]).

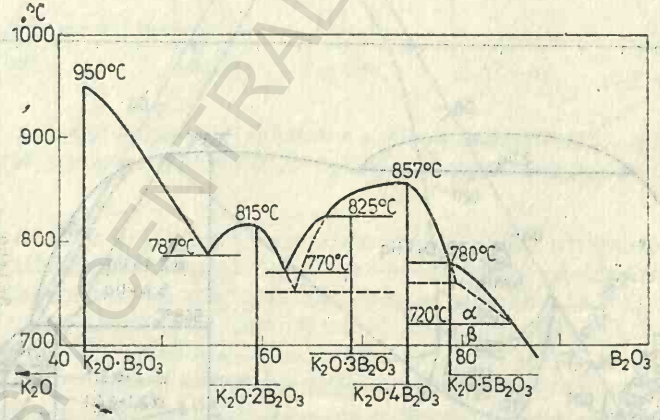


Fig. I.208. Diagrama de faze a sistemului $K_2O-B_2O_3$ (A. P. Rollet [175]).

Sistemul reprezentat în figura I.211 cuprinde un singur compus ternar: $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (tabelul I.55). Compusul nu cristalizează direct din topitură, el se obține din sticle de compoziție corespunzătoare, prin tratamente hidrotermale îndelungate, motiv pentru care nici nu marchează parageneze corespunzătoare. Soluții solide ternare nu au fost puse în evidență.

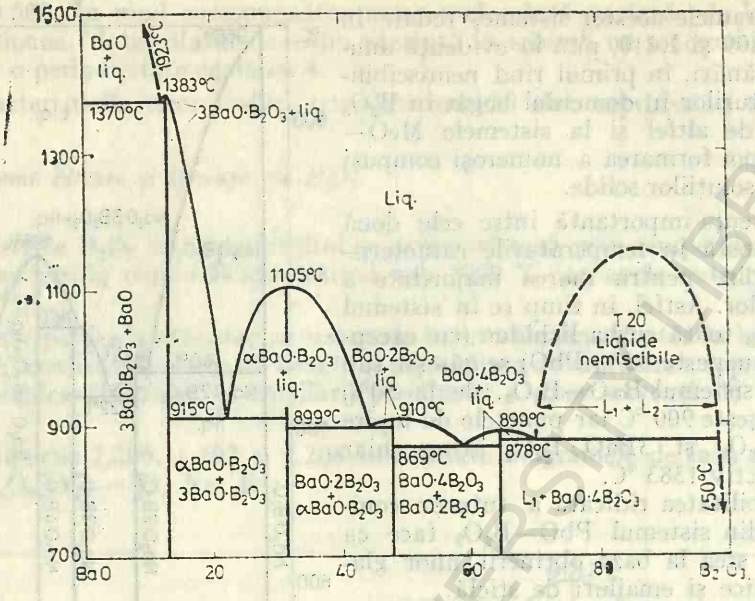


Fig. I.209. Diagrama de faze a sistemului $BaO-B_2O_3$ (E. Afler, M. Lewin, F. Howand, M. F. Mc. Murdie [125], p. 97).

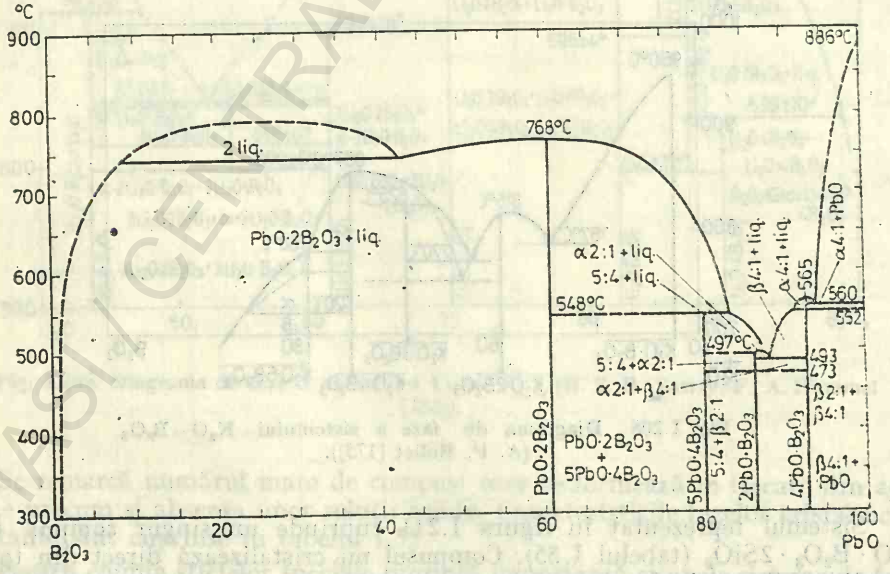


Fig. I.210. Diagrama de faze a sistemului $PbO-B_2O_3$ (R. F. Geller, E. N. Bunting [71]).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

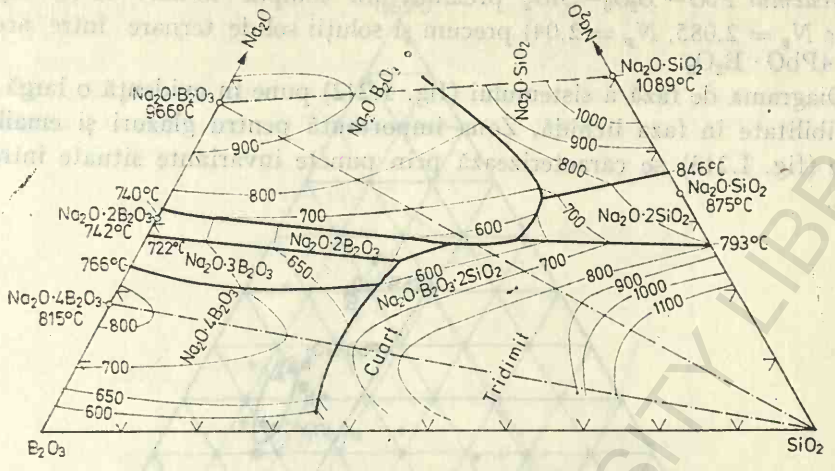


Fig. I.211. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (G. W. Morey [138]).

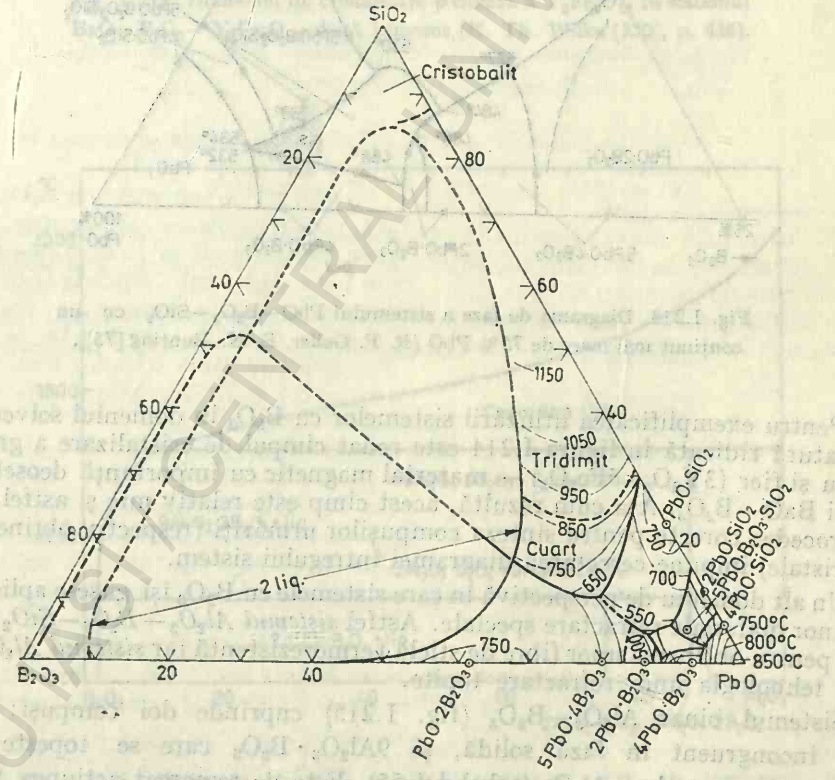


Fig. I.212. Diagrama de faze a sistemului $PbO-B_2O_3-SiO_2$ (R. F. Geller, E. N. Bunting [72]).

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Sistemul $PbO-B_2O_3-SiO_2$ prezintă un compus ternar: $5PbO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ (rombic $N_g = 2{,}085$, $N_p = 2{,}04$) precum și soluții solide ternare între acest compus și $4PbO \cdot B_2O_3$.

Diagrama de fază a sistemului (fig. I.212) pune în evidență o largă zonă de nemiscibilitate în faza lichidă. Zona importantă pentru glazuri și emailuri ușor fuzibile (fig. I.213) se caracterizează prin puncte invariante situate între 484 și 540 °C.

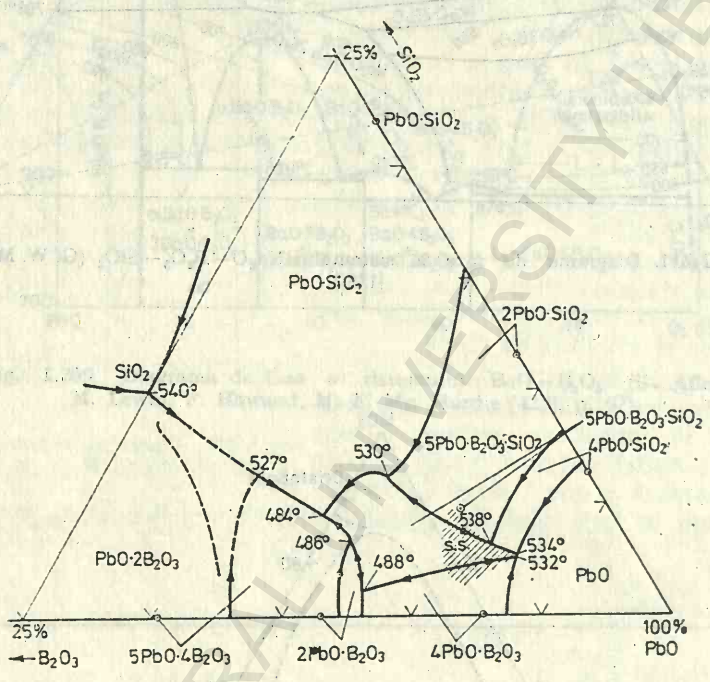


Fig. I.213. Diagrama de faze a sistemului $PbO-B_2O_3-SiO_2$ cu un conținut mai mare de 75% PbO (R. F. Geller, E. N. Bunting [73]).

Pentru exemplificarea utilizării sistemelor cu B_2O_3 în domeniul solvenților de temperatură ridicată în figura I.214 este redat cîmpul de cristalizare a granatului de ytriu și fier ($3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$) — material magnetic cu importanță deosebită, din topituri $BaO-B_2O_3$. Așa cum rezultă, acest cîmp este relativ mic și astfel alegerea unor procedee corecte pentru sinteza compușilor urmăriți (respectiv obținerea unor monocristale) impune cercetarea diagramei întregului sistem.

Un alt domeniu de perspectivă în care sistemele cu B_2O_3 își găsesc aplicații este cel al unor materiale refractare speciale. Astfel *sistemul $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$* prezintă interes pentru obținerea unor fibre de sticlă termorezistentă iar *sistemul $Al_2O_3-B_2O_3$* pentru tehnologia unor refractare topite.

Sistemul binar $Al_2O_3-B_2O_3$ (fig. I.215) cuprinde doi compuși: $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, incongruent în fază solidă, și $9Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ care se topește incongruent cu separare de α-Al_2O_3 (tabelul I.55). Este de remarcat acțiunea fondantă continuă a B_2O_3 față de Al_2O_3 care se extinde asupra, practic, întregului sistem.

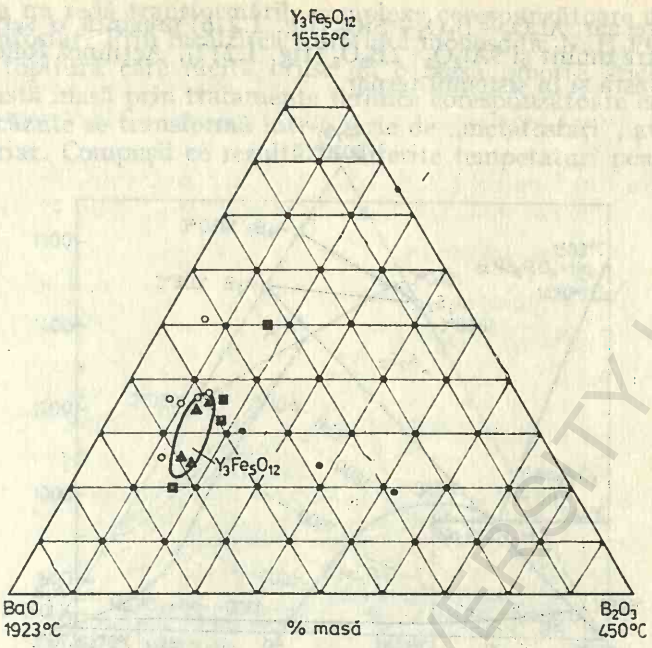


Fig. I.214. Domeniul de cristalizare primară a $Y_3Fe_5O_{12}$ în sistemul $BaO-B_2O_3-Y_3Fe_5O_{12}$, după Limores (K. Th. Wilke [250], p. 426).

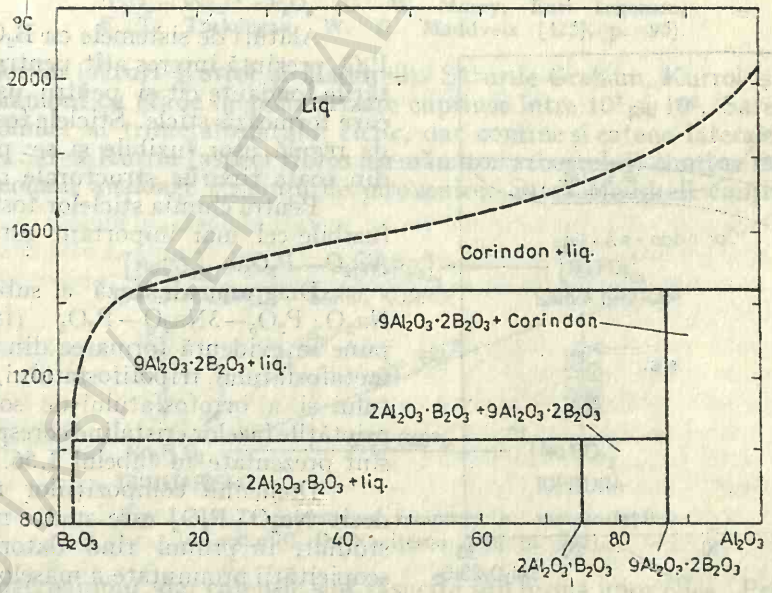


Fig. I.215. Diagrama de faze a sistemului $Al_2O_3-B_2O_3$ (K. H. Kim, F. A. Hummel [125], p. 121).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sistemul ternar $Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2$ (fig. I.216) prezintă o serie continuă de soluții solide între mullit și $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ (fig. I.217). Acțiunea fondantă continuă a B_2O_3 se manifestă și în sistemul ternar.

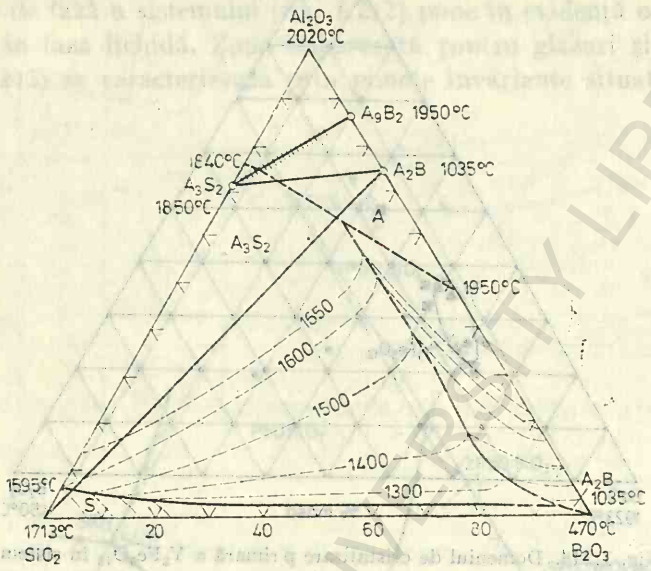


Fig. I.216. Diagrama de faze a sistemului $Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2$ (P. J. Gielisse, W. R. Forster [80]).

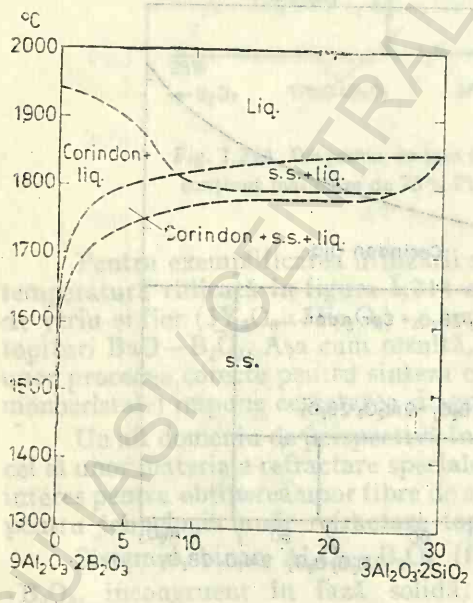


Fig. I.217. Diagrama de faze a subsistemului $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3—3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (F. H. Kim, F. A. Hummel [125], p. 260).

11.3. Sisteme binare și ternare cu P_2O_5

Alături de sistemele cu B_2O_3, cele cu P_2O_5 prezintă interes atît pentru proprietățile fondante cît și pentru ușurința cu care formează sticle. Sticlele fosfatice sînt de regulă ușor fuzibile și se pot obține din toate tipurile structurale de fosfați.

Pentru chimia sticlelor fosfatice ușor fuzibile cel mai important este *sistemul* $Na_2O—P_2O_5$.

Diagrama de fază a subsistemului $Na_2O \cdot P_2O_5—3Na_2O—P_2O_5$ (fig. I.218) pune în evidență formarea din topitură a metafosfatului, tripolifosfatului, pirofosfatului și a ortofosfatului de sodiu. Proprietățile fazelor cristaline corespunzătoare sînt prezentate în tabelul I.56.

Domeniul compozițiilor mai acide decît $Na_2O \cdot P_2O_5$ este mult mai puțin studiat, în primul rînd datorită higroscopicității pronunțate a maselor cu peste 60% P_2O_5. Din datele existente se poate aprecia existența în acest domeniu a unor eutectice cu o temperatură sub 500 °C.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diagrama nu redă transformările complexe corespunzătoare maselor cu compoziția de metafosfat. Prin încălzirea fosfatului monosodic NaH_2PO_4, la 610—640 °C, se obține o topitură care răcită brusc dă o masă amorfă sticloasă (sarea lui Graham). Această masă prin tratamente termice corespunzătoare efectuate la temperaturi mai scăzute se transformă într-o serie de „metafosfați", avînd un grad de condensare variat. Compușii ce rezultă la diferite temperaturi poartă numele des-

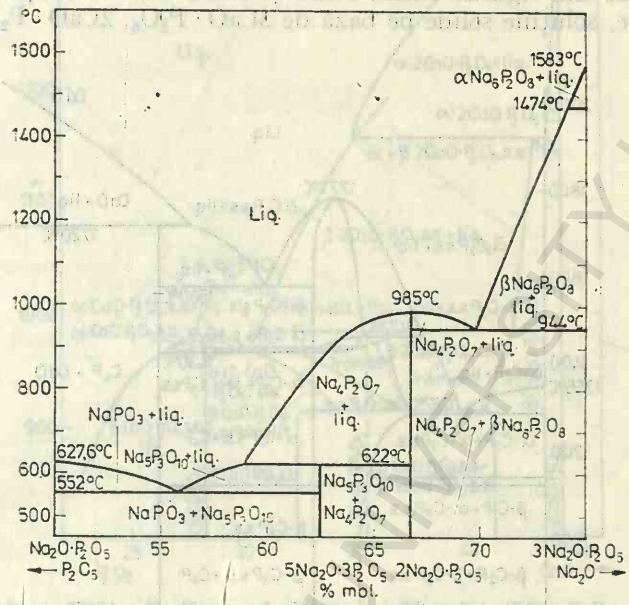


Fig. I.218. Diagrama de faze a subsistemului $Na_2O \cdot P_2O_5 - 3Na_2O \cdot P_2O_5$ (G. W. Morey, Earl Ingerson, E. T. Turkdogan, W. R. Maddvels [125], p. 95).

coperitorilor lor (săruri Kurrol și Maddrell). Sărurile Graham, Kurrol și Maddrell conțin polianioni cu grade de polimerizare cuprinse între 10^2 și 10^6. Sarea Graham este un polimer al trimetafosfatului ciclic, dar conține și catene laterale liniare și ramificate. Sarea Kurrol (aspect fibros asemănător azbestului) conține macroanioni unidimensionali, analoage cu lanțurile piroxenice. Sarea Maddrell conține aceleași

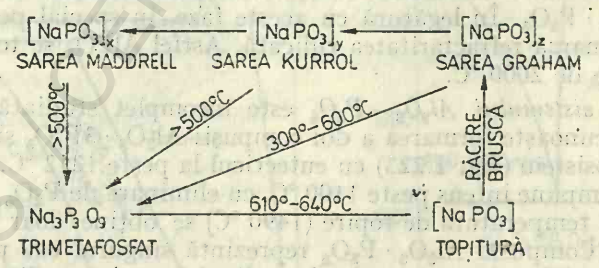


Fig. I.219. Transformarea reciprocă a metafosfaților de sodiu (C. D. Nenițescu [146] p. 765).

tipuri de macroanioni, dar catenele sînt răsucite sub forma unor elice. Prin încălzire prelungită toți „metafosfații" amintiți trec în trimetafosfat. Schema acestor transformări este redată în figura I.219.

Unul din cele mai studiate sisteme binare fosfatice este sistemul $CaO—P_2O_5$. Acest interes se explică prin importanța fosfaților de calciu în chimia zgurilor, în ceramica fină (porțelan fosfatic) precum și pentru îngrășăminte minerale.

Diagrama de fază a sistemului prezentată în figura I.219 evidențiază 6 compuși binari (tabelul I.56).

În detaliile din figurile I.220, I.221 și I.222 sînt evidențiate, pe baza unor studii ulterioare, soluțiile solide pe bază de $3CaO \cdot P_2O_5$, $2CaO \cdot P_2O_5$ și $CaO \cdot P_2O_5$.

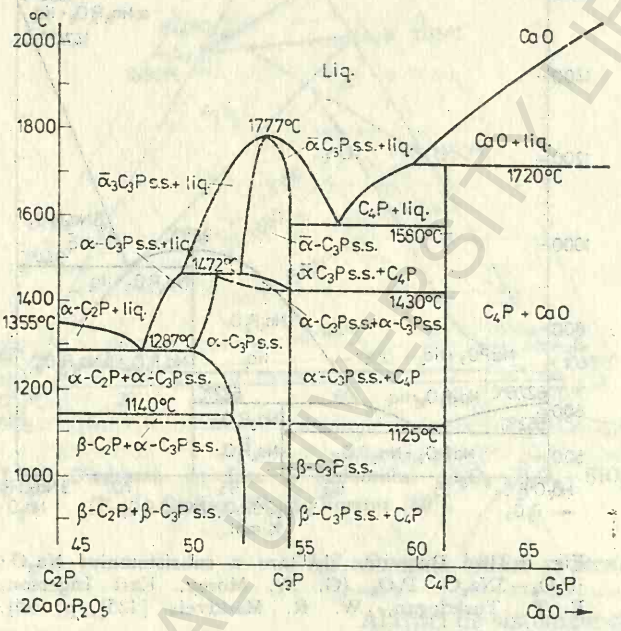


Fig. I.220. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$ (J. H. Welch, W. Gutt [248]).

Pentru tehnologia unor materiale ceramice moderne un interes deosebit îl prezintă sistemele de tipul: $Me_2O_3—P_2O_5$(Me = B, Al).

După cum rezultă din tabelul I.56, în ambele sisteme se formează ortofosfați de forma $Me_2O_3 \cdot P_2O_5$. În legătură cu aceste faze, în special pentru modificațiile cuarțoide, se remarcă refractaritatea ridicată. Astfel $AlPO_4$ se topește la o temperatură mai mare de 2000 °C.

Diagrama *sistemului* $Al_2O_3—P_2O_5$ este incomplet studiată. În legătură cu acest sistem se cunoaște formarea a doi compuși: $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ și $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ care formează un subsistem (fig. I.223) cu eutecticul la peste 1212 °C. Compusul $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ se descompune intens peste 1100 °C, cu eliminare de P_2O_5 (trecînd în $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$), și astfel temperatura de topire (1490 °C) se obține doar prin extrapolarea curbei lichidus. Compusul $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ reprezintă singurul caz pentru care există toate cele trei modificații structurale de ordinul I analoage SiO_2 (cuarț, tridimit, cristobalit) care prezintă și modificații de ordinul II. Transformările $\alpha \rightleftarrows \beta$ ale modificațiilor de ordinul I se găsesc la 580 °C (tip cuarț), 90 °C (tip tridimit) și 220 °C (tip cristobalit).

Analogia semnalată între $AlPO_4$ și SiO_2 nu se mai manifestă în comportarea celor doi compuși față de Na_2O.

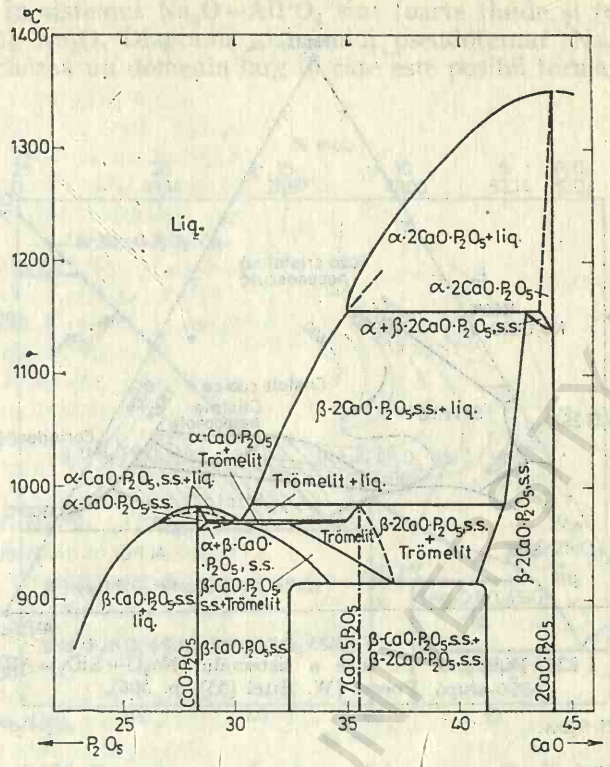


Fig. I.221. Diagrama de faze a sistemului $CaO-P_2O_5$ (W. L. Hill, C. T. Faust, D. S. Reynolds [95]).

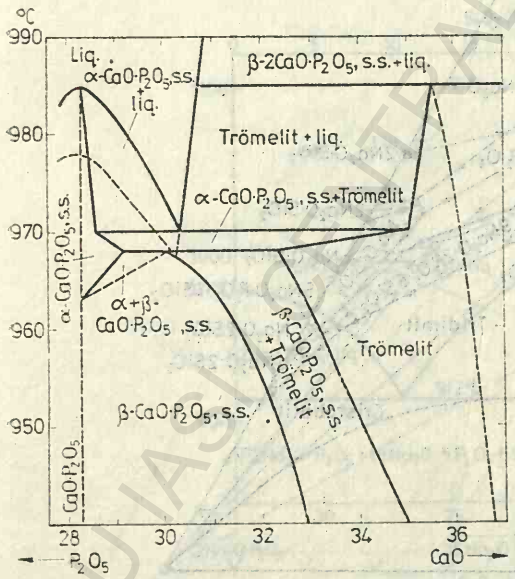


Fig. I.222. Diagrama de faze a sistemului $CaO-P_2O_5$ (W. L. Hill, G. T. Faust, D. S. Reynolds [96]).

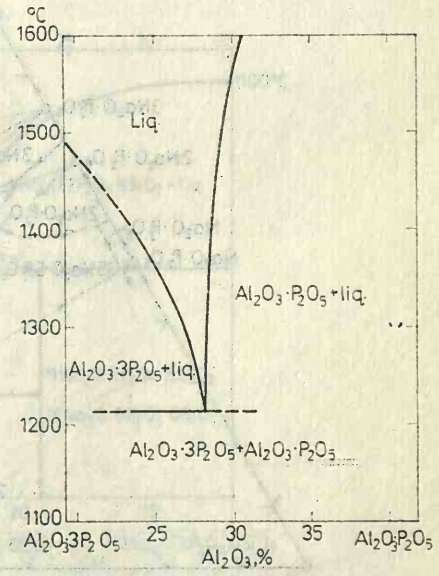


Fig. I.223. Diagrama de faze a subsistemului $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 - Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ (P. E. Stone, E. P. Egan, Jr, J. R. Lehr [214]).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

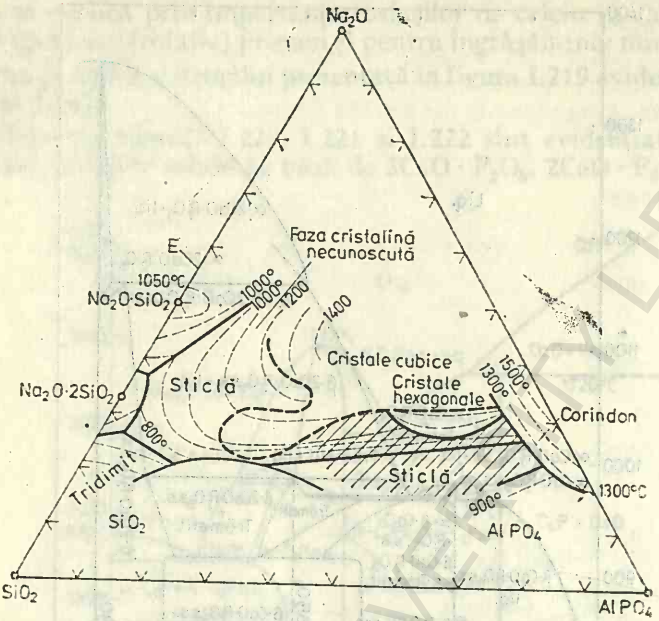


Fig. I.224. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-SiO_2-AlPO_4$ după Poegel (W. Eitel [53], p. 506).

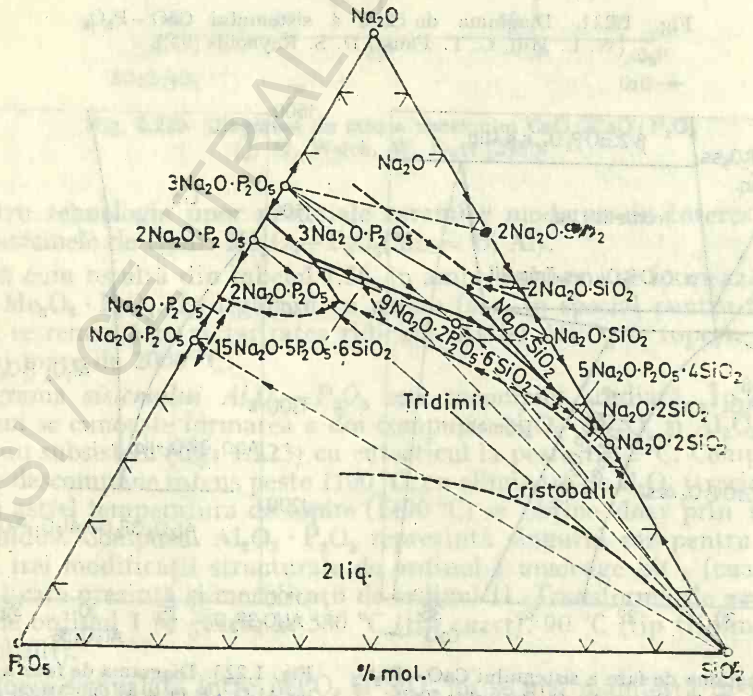


Fig. I.225. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O-SiO_2-P_2O_5$ (E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks) [236]).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Topiturile în sistemul $Na_2O—AlPO_4$ sînt foarte fluide și formează sticle în limitele 17—29% Na_2O. Diagrama sistemului pseudoternar $Na_2O—SiO_2—AlPO_4$ (fig. I.224) marchează un domeniu larg în care este posibil formarea de sticle cuaternare.

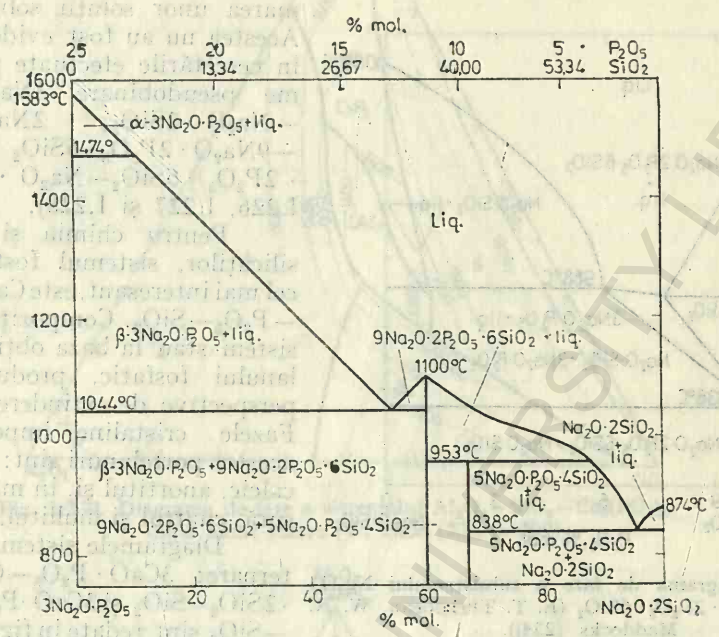


Fig. I.226. Diagrama de faze a subsistemului $Na_2O \cdot 2SiO_2$— —$3Na_2O \cdot P_2O_5$ (E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks [237]).

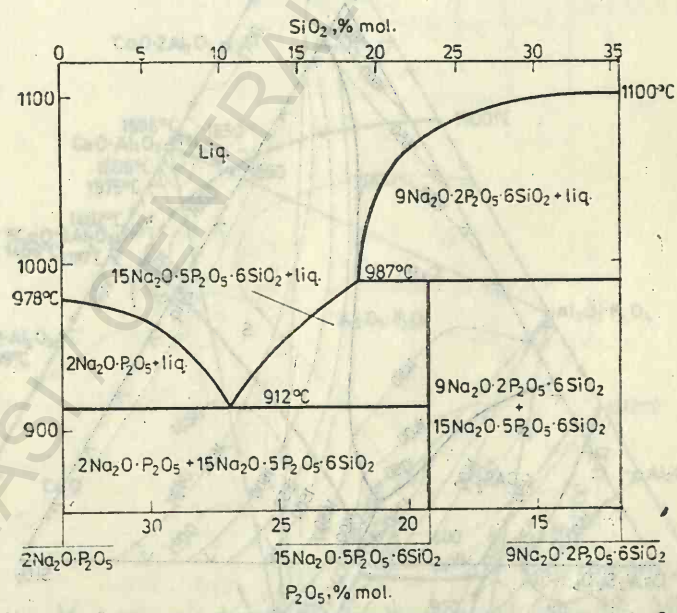


Fig. I.227. Diagrama de faze a subsistemului $2Na_2O \cdot P_2O_5—9Na_2O \cdot$ $\cdot 2P_2O_5 \cdot 6SiO_2$ (E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks [235]).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În *sistemul* $Na_2O—P_2O_5—SiO_2$ se cunosc trei compuși ternari: $9Na_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 6SiO_2$, $5Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 4SiO_2$ și $15Na_2O \cdot 5P_2O_5 \cdot 6SiO_2$ (fig. I.225).

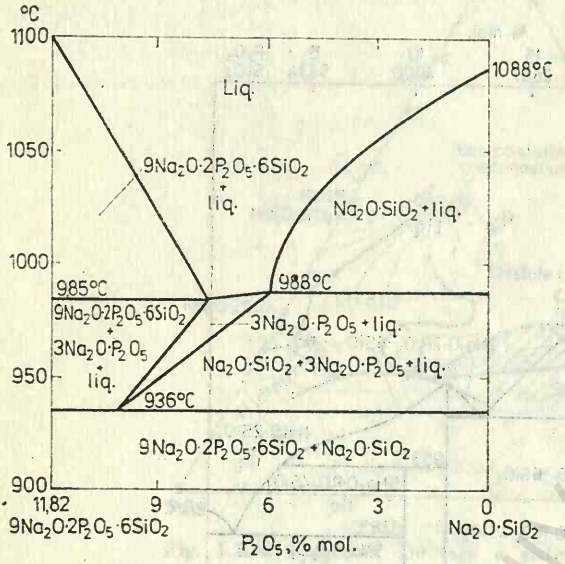


Fig. I.228. Diagrama de faze a subsistemului $Na_2O \cdot SiO_2—9Na_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 6SiO_2$ (E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks [234]).

Din diagramă nu rezultă formarea unor soluții solide ternare. Acestea nu au fost evidențiate nici în cercetările efectuate pe subsistemele pseudobinare $3Na_2O \cdot P_2O_5—Na_2O \cdot 2SiO_2$; $2Na_2O \cdot P_2O_5—9Na_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 6SiO_2$ și $9Na_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 6SiO_2—Na_2O \cdot SiO_2$ (fig. I.226, I.227 și I.228).

Pentru chimia și tehnologia silicaților, sistemul fosfatic, poate cel mai interesant, este $CaO—Al_2O_3—P_2O_5—SiO_2$. Compoziții din acest sistem stau la baza obținerii porțelanului fosfatic, produs cu largi perspective de extindere și aplicare. Fazele cristaline importante ale acestor porțelanuri sînt: fosfatul tricalcic, anortitul și, în mai mică măsură, cuarțul și mullitul.

Diagramele sistemelor pseudoternare: $3CaO \cdot P_2O_5—CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2—SiO_2$ și $3CaO \cdot P_2O_5—Al_2O_3—SiO_2$ sînt redate în figurile I.229 și I.230.

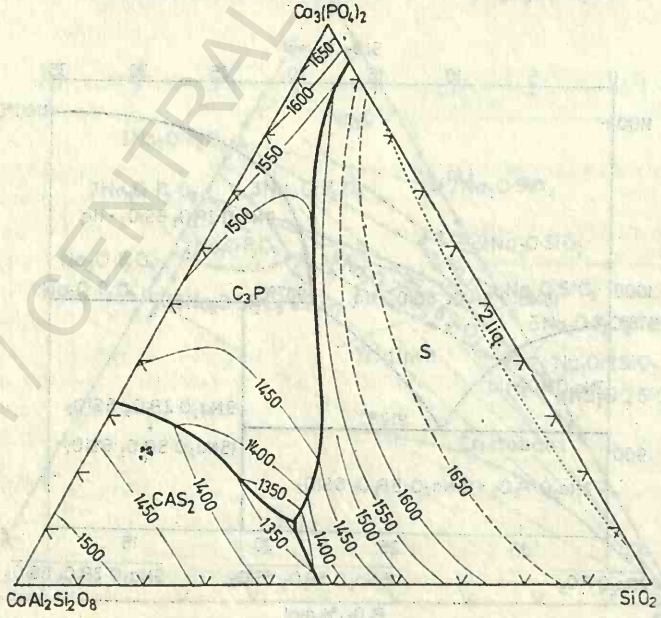


Fig. I.229. Diagrama de faze a sistemului $Ca_3(PO_4)_2—CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2—SiO_2$, după Saint Pierre (W. Eitel [53] p. 508).

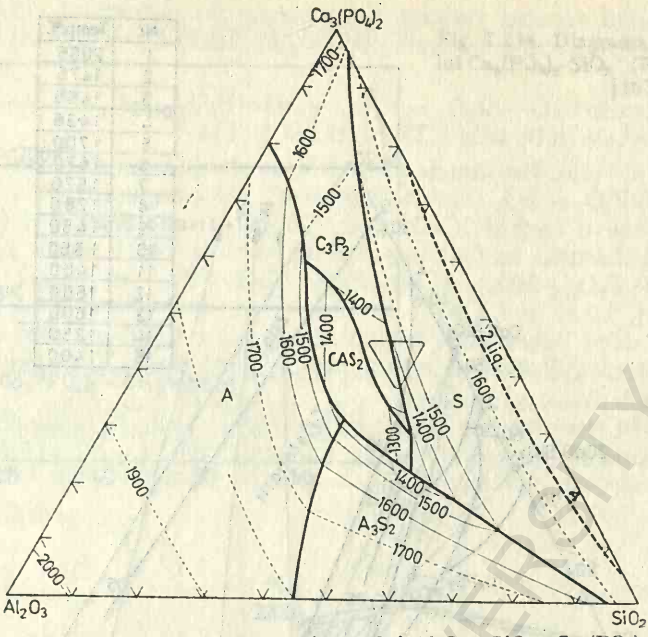


Fig. I.230. Diagrama de faze a sistemului $Al_2O_3-SiO_2-Ca_3(PO_4)_2$, după Saint Pierre (W. Eitel [53], p. 509).

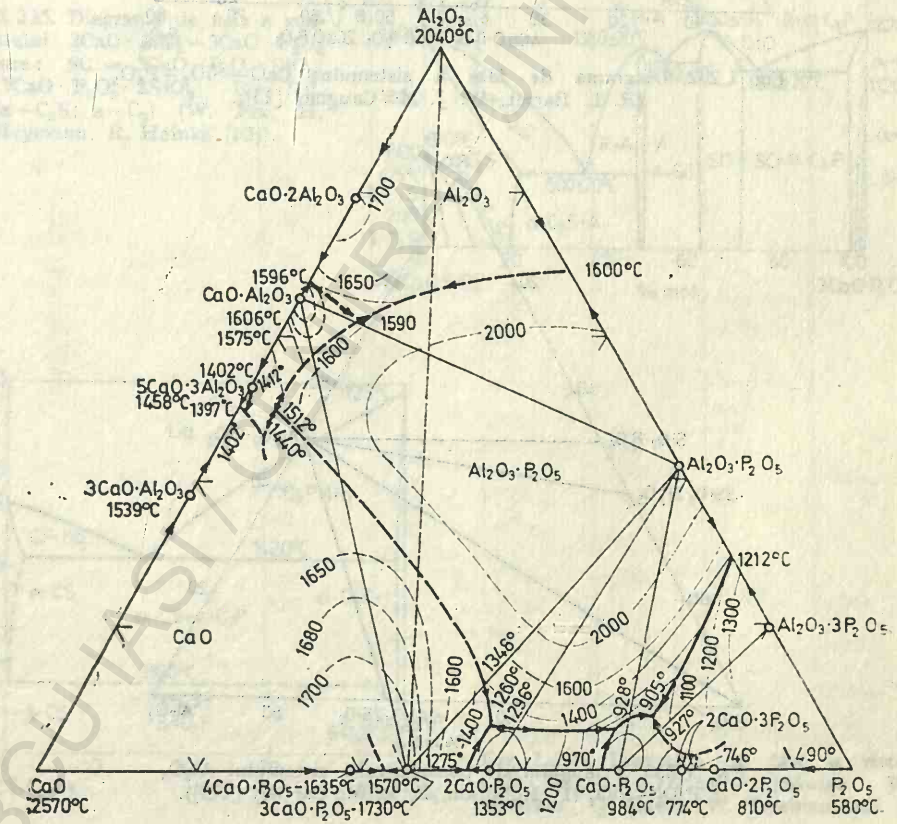


Fig. I.231. Diagrama de faze a sistemului $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ (P. E. Stone, E. P. Egon Jr., J. R. Lehr [212].

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

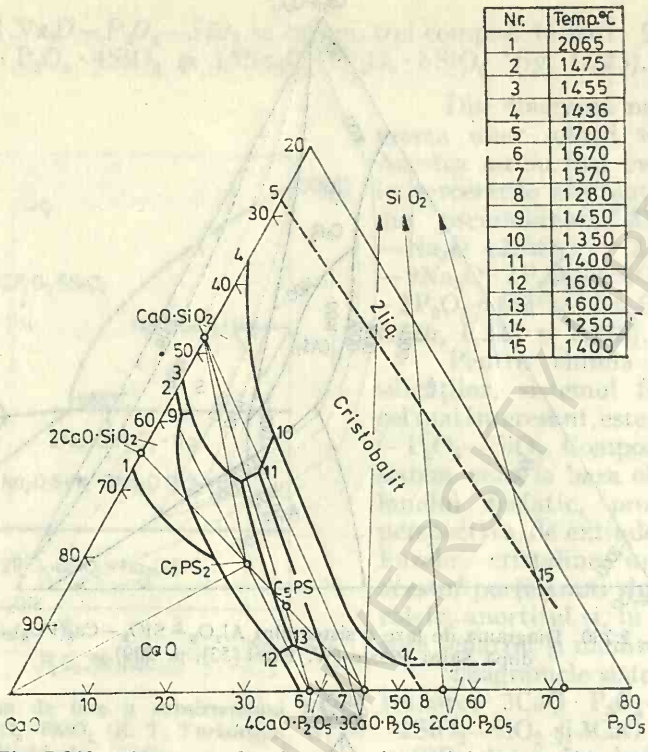


Fig. I.232. Diagrama de faze a sistemului $CaO-SiO_2-P_2O_5$ (R. L. Barret, W. J. Mc. Caughey [13]).

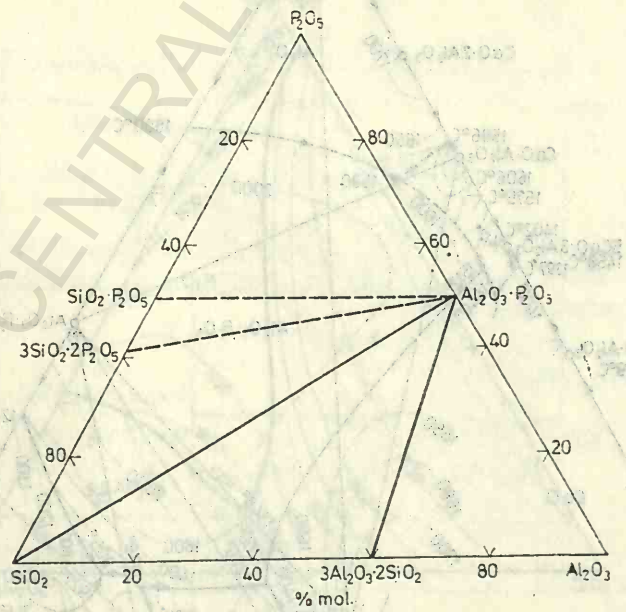


Fig. I.233. Triunghiul de parageneze a sistemului $Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ (P. Robinson, E. R. Mc Cartney [173]).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

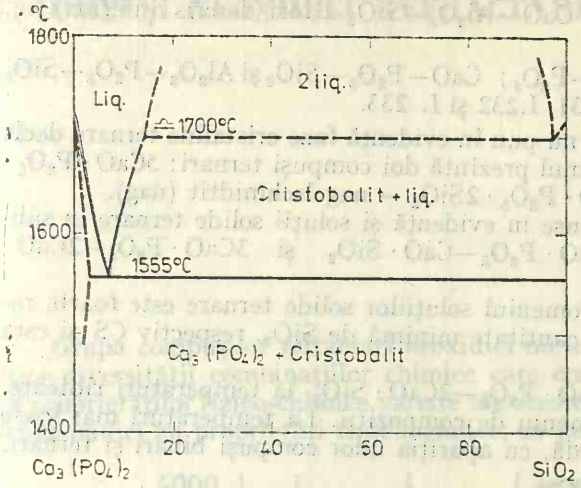


Fig. I.234. Diagrama de faze a sistemului $Ca_3(PO_4)_2$-SiO_2 (P. D. S. St. Pierre [163])

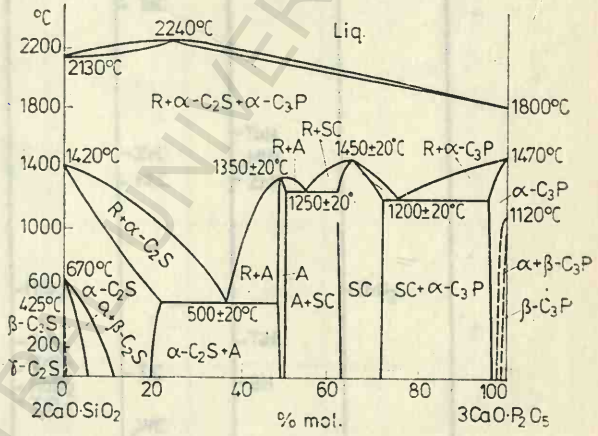


Fig. I.235. Diagrama de faze a subsistemului $2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ în care: SC = $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$; A = $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$; R = Sol. sol. ($\alpha - C_2S$; $\alpha - C_3$) (W. Fix, H. Heymann, R. Heinke [63]).

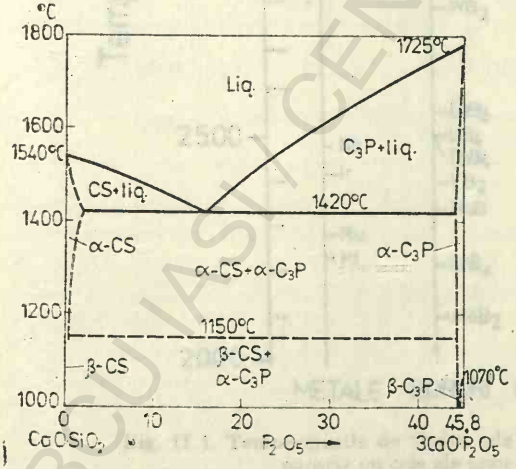


Fig. I.236. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ (Jadwiga Wojciechowska, J. Bauk, W. Trzebiatowski [255]).

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Din cele patru sisteme ternare componente ale sistemului cuaternar $CaO—Al_2O_3—P_2O_5—SiO_2$, sistemul ternar $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ a fost descris anterior (fig. I.153).

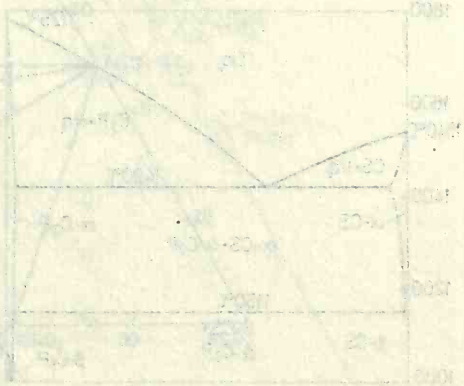
Pentru sistemele $CaO—Al_2O_3—P_2O_5$; $CaO—P_2O_5—SiO_2$ și $Al_2O_3—P_2O_5—SiO_2$ diagramele sînt redate în figurile I.231, I.232 și I. 233.

După cum se vede, diagramele nu pun în evidență faze cristaline ternare decît în sistemul $CaO—P_2O_5—SiO_2$. Sistemul prezintă doi compuși ternari: $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ — silicocarnotit (Sc) și $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ — nagelschmidtit (nag).

În sistemul discutat au fost puse în evidență și soluții solide ternare în subsistemele: $3CaO \cdot P_2O_5—SiO_2$; $3CaO \cdot P_2O_5—CaO \cdot SiO_2$ și $3CaO \cdot P_2O_5—2CaO \cdot SiO_2$ (fig. I.234, I.235 și I.236).

În primele două subsisteme domeniul soluțiilor solide ternare este foarte restrîns. Se observă că C_3P dizolvă o cantitate minimă de SiO_2, respectiv CS și este asimilat doar de CS.

În schimb, în subsistemul $3CaO \cdot P_2O_5—2CaO \cdot SiO_2$, la temperaturi ridicate, soluțiile solide acoperă întregul domeniu de compoziții. La temperaturi mai joase are loc o dezamestecare în fază solidă, cu apariția unor compuși binari și ternari.



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. COMPUȘI NEOXIDICI REFRACTARI

Grupa compușilor refractari neoxidici nu este delimitată în mod univoc, din cauza diversității combinațiilor chimice care comportă această denumire, precum și a proprietăților fizico-chimice variate ale acestora. Pe de-o parte, compușii refractari neoxidici au proprietăți tipic metalice, ca de ex. buna conductivitate electrică

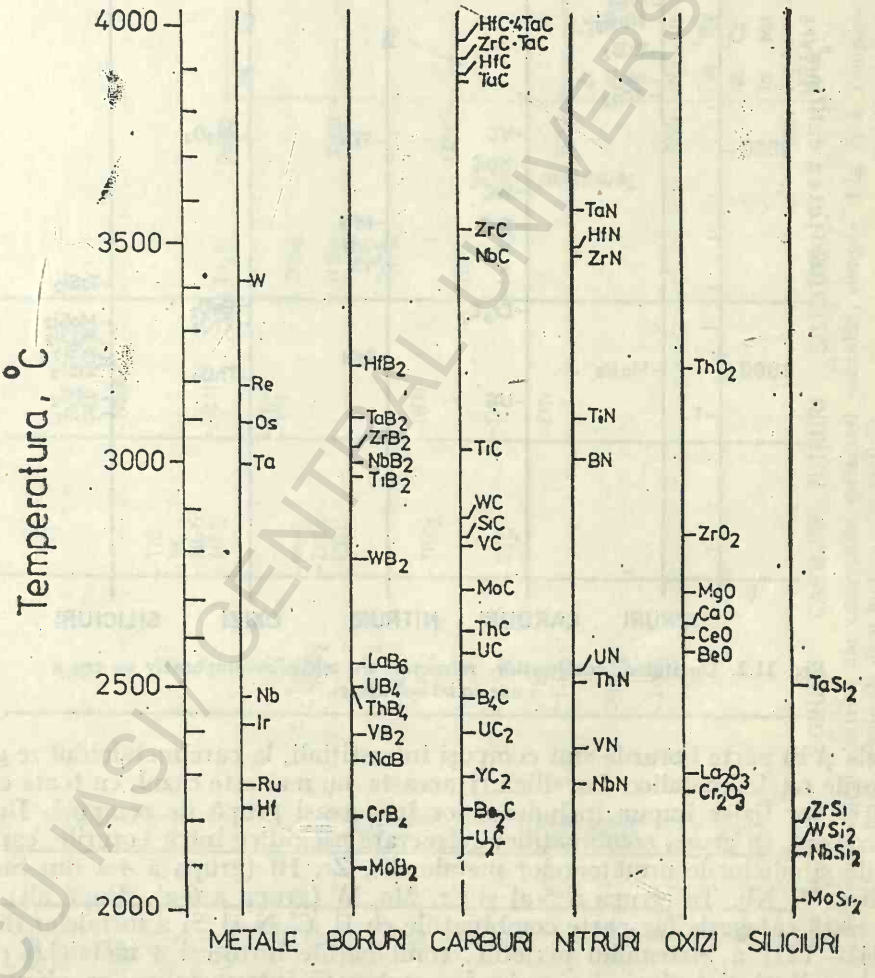


Fig. II.1. Temperaturile de topire ale compușilor refractari neoxidici, comparativ cu cele ale unor metale și oxizi refractari.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și termică, iar pe de altă parte, în ceea ce privește proprietățile lor mecanice, tehnologia de fabricare și modul lor de prelucrare se apropie mult de materialele oxidice. Alte criterii de clasificare rezultă din structura lor cristalină: carburile,

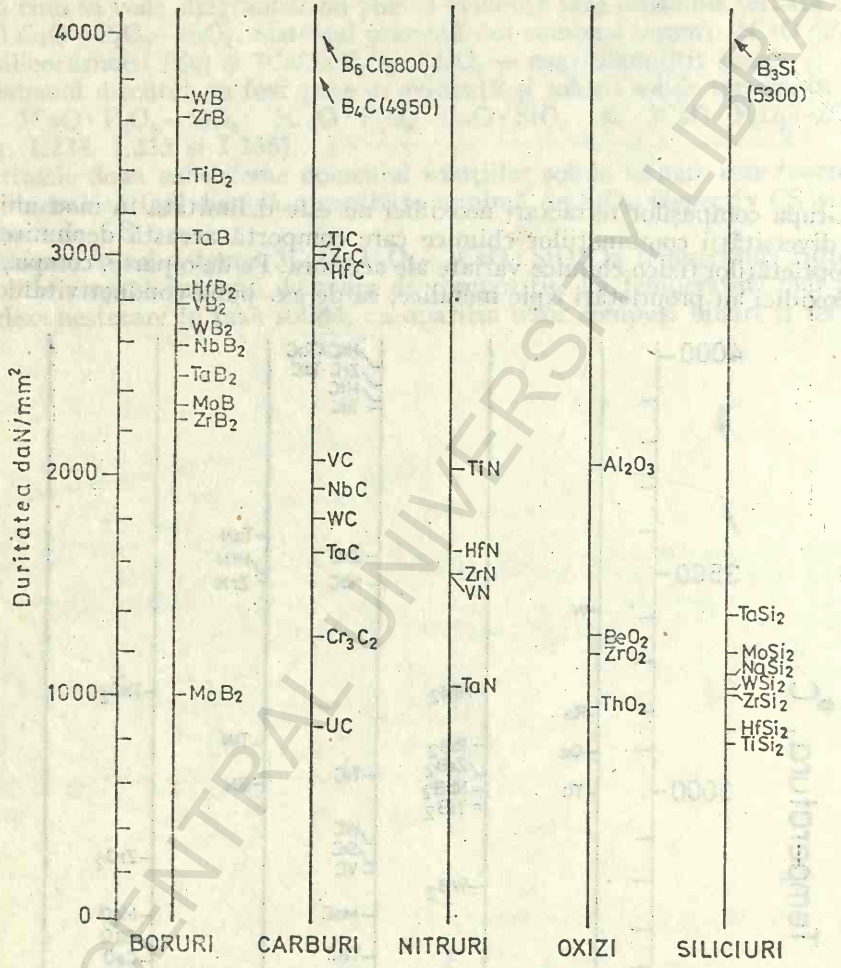


Fig. II.2. Duritatea compușilor refractari neoxidici, comparativ cu cea a unor oxizi refractari.

nitrurile și în parte borurile sînt compuși interstițiali, la care metaloidul se găsește în golurile rețelei metalice. La siliciuri aceasta nu mai este cazul, cu toate că proprietățile lor fizice impun includerea lor în aceeași grupă de compuși. După P. Schwarzkopf, în grupa combinațiilor refractare neoxidice intră borurile, carburile, nitrurile și siliciurile următoarelor metale: Ti, Zr, Hf (grupa a 4-a din Sistemul periodic), V, Nb, Ta (grupa a 5-a) și Cr, Mo, W (grupa a 6-a). După alți autori din această categorie fac parte combinațiile cu B, C, N și Si a metalelor din grupele III—VIII a Sistemului periodic, combinațiile între cei 4 metaloizi precum și unele sulfuri și fosfuri și o serie de combinații intermetalice, ca aluminurile, berilurile, stanurile, germanurile și telururile metalelor tranziționale. Un interes

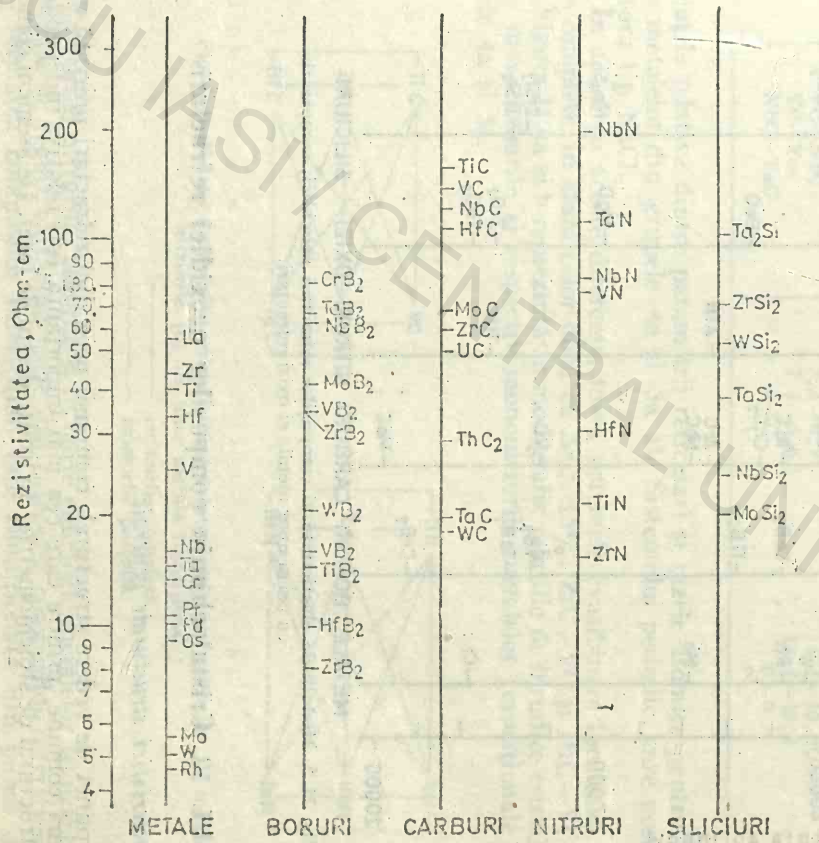


Fig. II.3. Rezistivitățile electrice ale compușilor refractari neoxidici, comparativ cu cele ale unor metale greu fuzibile.

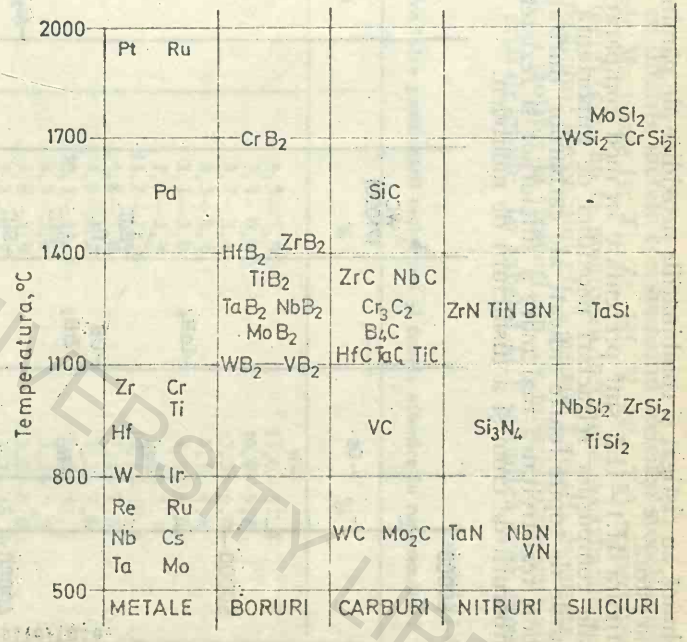


Fig. II.4. Temperaturile începutului oxidării ale compușilor refractari neoxidici în comparație cu unele metale greu fuzibile.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

pentru tehnică au cîștigat și combinațiile neoxidice ale pămînturilor rare, în special borurile acestora.

În figura II.1—II.5 sînt prezentate în mod comparativ principalele caracteristici ale compușilor refractari neoxidici de importanță tehnică. Se remarcă temperaturile de topire foarte ridicate ale carburilor, duritatea extremă a compușilor cu bor, rezistivitatea mai mare a siliciurilor și rezistența la oxidare relativ bună a diborurii de crom și a disiliciurii de molibden.

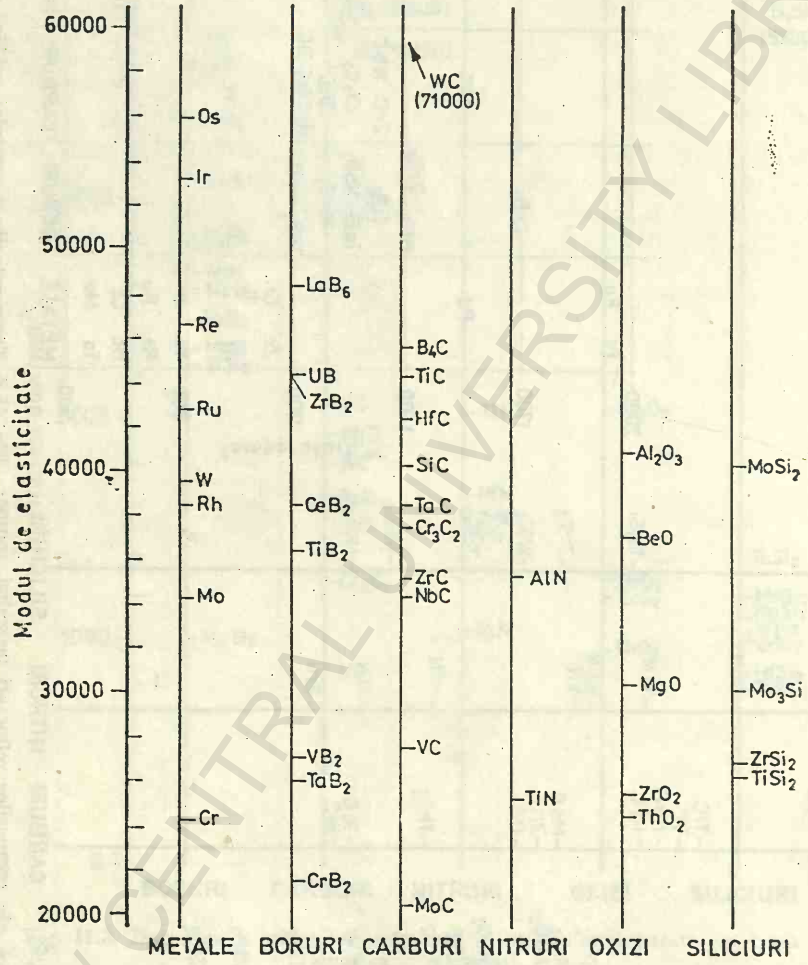


Fig. II.5. Modulii de elasticitate ai compușilor refractari neoxidici, comparativ cu cei ai unor metale și oxizi refractari.

CAPITOLUL 12. **Cristalochimia compușilor neoxidici refractari**

12.1. Caracteristici structurale generale

Din punct de vedere structural, compușii neoxidici refractari prezintă unele caracteristici comune, printre care cea mai importantă este relativa independență a tipului structural de stoichiometrie, în limite destul de largi. De asemeni compușii

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unui anumit metaloid cu diferite metale corespunzînd aceleiași stoechiometrii (spre ex. carburile MeC, unde Me poate fi: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) respectiv compușii binari ai unui anumit metal (cum ar fi monoxizii, nitrurile și carburile de formulă MeX ale titanului, vanadiului, zirconiului etc.) prezintă relații avansate de înrudire cristalochimică, de la izotipie la izomorfism, cu miscibilitate parțială sau totală în formarea unor cristale mixte. În tabelul II.1 se indică spre exemplificare

Tabelul II.1

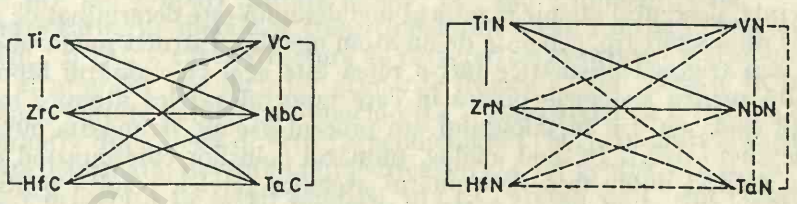
Diferențe relative între parametrii reticulari și razele atomice la monocarburi

Carburi	%	%
TiC—ZrC	8,5—7,9	13,0—11,5
TiC—HfC	7,1—6,6	10,9—9,8
TiC—VC	3,7—3,8	5,5—6,0
TiC—NbC	3,5—3,4	5,1—4,8
TiC—TaC	3,1—3,0	4,8—4,6
ZrC—HfC	1,3—1,4	2,0—2,1
ZrC—VC	11,2—12,6	16,7—19,9
ZrC—NbC	4,8—5,0	7,1—7,6
ZrC—TaC	4,9—5,2	7,2—7,8
HfC—VC	10,1—11,1	15,0—17,6
HfC—NbC	3,5—3,6	5,2—5,5
HfC—TaC	3,8—3,9	5,6—6,0
VC—NbC	7,2—6,7	11,7—10,5
VC—TaC	7,1—6,6	11,1—10,0
NbC—TaC	0—0	0—0

diferențele relative dintre parametrii reticulari și razele atomice pentru monocarburile metalelor din grupele 4a și 5a ale Sistemului periodic, care posedă toate structura tip NaCl.

În acord cu aceste diferențe, toate sistemele cvasibinare formează serii izomorfe complete, în afara celor două cu $\Delta r_i > 15\%$: ZrC—VC și HfC—VC.

Figura II.6a și b reprezintă în mod grafic relațiile de înrudire cristalochimică dintre monocarburile și respectiv mononitrurile metalelor tranziționale din subgrupele 4a și 5a.



a *b*

Fig. II.6. Relații de înrudire cristalochimică între monocarburile (a) și mononitrurile (b) ale unor metale tranziționale:

———— izomorfie completă;

—·—·—·— izomorfie parțială;

Carburile, nitrurile, borurile și în parte siliciurile metalelor tranziționale sînt considerate de regulă ca făcînd parte din categoria compușilor interstițiali. După Hägg, formarea compușilor interstițiali este condiționată din punct de vedere

structural de raportul $r = r_X/r_{Me}$ unde r_X este raza atomică a metaloidului și r_{Me} cea a metalului. Raporturi r mai mici de 0,59 permit realizarea unei structuri de tip „normal", în care atomii metalici sînt în contact unul cu altul, iar atomii nemetalici se plasează în interstițiile rețelei metalice. Dispoziția atomilor metalici este de obicei compactă, cu $n.c. = 12$ (cubic sau hexagonal) respectiv cu $n.c. = 8$ (cub cu interior centrat sau hexagonal simplu cu $c/a = 1$). În funcție de dimensiunea relativă a atomului nemetalic față de atomii metalului gazdă, se ocupă interstițiile tetraedrice sau octaedrice (uneori trigonal-prismatice) ale rețelei metalice, corespunzînd unei coordinanțe a metaloidului de 4 respectiv 6.

În tabelul II.2 sînt redate razele atomice ale metalelor tranziționale pentru $n.c. = 12$ (după Pauling) și valorile rapoartelor r pentru bor, carbon și azot.

Tabelul II.2

Razele atomice ale metalelor tranziționale la n.c. = 12 și rapoartele r_X/r_{Me}

Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
r_{Me}, Å	1,620	1,467	1,338	1,267	1,261	1,260	1,252	1,244
r_B/r_{Me}	0,490	0,663	0,601	0,588	0,609	0,629	0,642	0,643
r_C/r_{Me}	0,467	0,526	0,576	0,609	0,611	0,612	0,616	0,620
r_N/r_{Me}	0,457	0,504	0,553	0,584	0,587	0,597	0,591	0,595
Element	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
r_{Me}, Å	1,797	1,597	1,456	1,386	1,363	1,336	1,342	1,373
r_B/r_{Me}	0,442	0,502	0,548	0,582	0,590	0,601	0,604	0,582
r_C/r_{Me}	0,429	0,483	0,530	0,556	0,568	0,577	0,574	0,561
r_N/r_{Me}	0,418	0,463	0,508	0,543	0,513	0,554	0,551	0,539
Element	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
r_{Me}, Å	1,871	1,585	1,457	1,394	1,373	1,350	1,355	1,385
r_B/r_{Me}	0,431	0,511	0,552	0,580	0,582	0,592	0,593	0,584
r_C/r_{Me}	0,412	0,486	0,529	0,553	0,561	0,571	0,569	0,557
r_N/r_{Me}	0,396	0,467	0,508	0,531	0,539	0,548	0,546	0,534

Rolul hotărîtor al factorului geometric în determinarea tipului structural al unui compus interstițial este ilustrat și de faptul că, într-un anumit sistem binar Me-X, metaloidul își menține coordinanța, indiferent de raportul de combinare Me/X; cu alte cuvinte, procentul atomic maxim al metaloidului este determinat de numărul golurilor de un anumit tip, generate de un atom metalic. Întrucît numărul golurilor octaedrice sau trigonal prismatice într-o rețea este egal cu numărul atomilor rețelei, rezultă pentru sistemele binare în care raportul razelor atomice impune o coordinanță egală cu 6 a metaloidului, un procent atomic de maxim 50% a atomilor nemetalici (MeX). În mod analog, numărul golurilor corespunzînd cifrei de coordinație 4 fiind dublu față de numărul atomilor rețelei, rezultă pentru sistemele Me—X, în care dimensiunea relativă a atomilor impune această coordinanță, un conținut minim de 33% atomice a metalului (MeX_2).

Este evident că poate să existe, în schimb, un deficit de atomi nemetalici, adică apariția unui anumit tip structural nu este condiționată de ocuparea tuturor golurilor echivalente menționate mai sus.

Ținînd cont de cele arătate mai sus, sînt de așteptat un număr limitat de tipuri structurale care să corespundă compușilor interstițiali. Acestea, în cazul coordinanței 4 a elementului nemetalic, sînt: tipul fluorinei pentru compușii MeX_2, tipul blendei respectiv wurtzitei pentru compușii MeX (în funcție de aran-

jamentul cubic sau hexagonal compact al atomilor metalici) și un tip structural particular provenit dintr-o rețea cubică centrată intern, cunoscut doar pentru TaH.

Completarea golurilor cu $n.c. = 6$ duce la apariția a 3 tipuri structurale: tipul NaCl, provenit din aranjamentul cubic compact al atomilor metalici, tipul MoC corespunzător unei rețele metalice hexagonal compacte și tipul WC cu o rețea hexagonală simplă a metalului gazdă.

În figura II.7 se redau schematic structurile unor carburi și nitruri reprezentative, cu indicarea tipului de succesiune a straturilor de atomi.

Uneori creșterea conținutului de metal în limite largi față de raportul de combinare 1 : 1 lasă nemodificat tipul structural. Acesta este cazul MoC, unde structura este invariantă, chiar dacă se atinge un conținut de metal corespunzător Mo_2C. Întrucît aceasta din urmă este mai stabilă, unii autori nici nu iau în considerare existența compusului MoC în sistemul Mo—C.

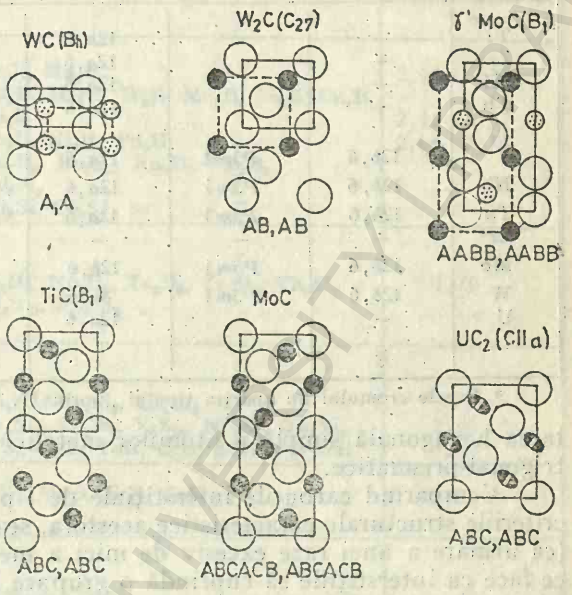


Fig. II.7. Reprezentarea schematică a structurilor unor carburi și nitruri refractare:
○ atomii rețelei metalice;
● atomii metaloidului.

În mod frecvent însă creșterea conținutului de metal peste o anumită limită determină o modificare a tipului structural prin reorganizarea atomilor metalici după o altă rețea, dar cu păstrarea nemodificată a coordinației metaloidului; spre ex. TaC este izotip cu NaCl, în timp ce Ta_2C cu MoC (Mo_2C).

Compușii interstițiali corespunzînd structurilor descrise mai sus aparțin tipului „normal" în care coexistă legăturile metal-metal respectiv metal-metaloid. Desigur, nu este exclusă formarea unor structuri în care să existe legături metaloid-metaloid, atomii nemetalici formînd grupări finite plasate în interstițiile rețelei metalice sau grupări infinite mono-, bi-, sau tridimensionale.

Dintre carburile metalelor tranziționale, în această ultimă categorie se încadrează ThC_2 și UC_2 a căror structură se caracterizează printr-un aranjament cubic compact al atomilor metalici, iar grupările liniare C_2 sînt plasate în interstițiile octaedrice, orientate paralel cu o muchie (UC_2) sau paralel cu o față de cub și dispuse alternativ după două direcții perpendiculare (ThC_2). În ambele cazuri rețeaua cubică este deformată, devenind tetraedrică, cu $c/a < 1$ pentru UC_2 și $c/a > 1$ pentru ThC_2. Spre deosebire de acești compuși, în Cr_3C_2 atomii de C sînt plasați în interstiții trigonal-prismatice formate de atomii de Cr, formînd lanțuri infinite, paralele cu axa c cristalografică.

Tabelul II.3 grupează carburile metalelor din subgrupele 4a, 5a și 6a după criteriile dezvoltate mai sus. Notația tipului structural (a modului de împachetare) este dată după Hägg. Conform acestei notații cifra de coordinare se indică printr-un număr urmat de litera a sau b, indicînd împachetarea cubică respectiv hexagonală a atomilor metalici. Formula se completează cu încă o cifră care indică coordinanța metaloidului. Astfel $12a$, 6 semnifică împachetarea cubică compactă a atomilor metalici cu metaloidul plasat în interstiții octaedrice, iar 8 b, 6 împache-

Tabelul II.3

Aranjamentul atomilor la structurile reticulare ale carburilor metalelor tranziționale din grupele 4a—6a

Metale	Me_2C		MeC		MeC_2	
	Împachetarea	Simetria	Împachetarea	Simetria	Împachetarea	Simetria
Ti	—		12*a*,6	*Fm*3*m*	—	
Zr	—		12*a*,6	*Fm*3*m*	—	
Hf	—		12*a*,6	*Fm*3*m*	—	
Th	—		12*a*,6	*Fm*3*m*	12*a*,4	β : *Fm*3*m* α: monoclinic
V	12*b*,6	$P\bar{3}m1$	12*a*,6	*Fm*3*m*	—	—
Nb	12*b*,6	$P\bar{3}m1$	12*a*,6	*Fm*3*m*	—	—
Ta	12*b*,6	$P\bar{3}m1$	12*a*,6	*Fm*3*m*	—	—
Cr*	—	—	—	—	—	—
Mo	12*b*,6	$P\bar{3}m1$	12*b*,6	$P\bar{6}m2$	—	—
W	12*b*,6	$P\bar{3}m1$	8*b*,6	$P\bar{6}m2$	—	—
U	—	—	12*a*,6	*Fm*3*m*	12*a*,4	β: *Fm*3*m* α: 14/*mmm*

* Fazele cromului nu aparțin tipului „normal".

tarea hexagonală simplă a atomilor metalici cu metaloidul plasat în interstițiile trigonal-prismatice.

Comparînd carburile interstițiale de tip „normal" cu cele care nu respectă criteriile structurale caracteristice acestora, se constată că apariția grupărilor finite (ca urmare a unei raze excesiv de mici a metaloidului în comparație cu metalul ce face ca interstițiile să cuprindă o grupare X_2) sau a grupărilor infinite (lanțurile de atomi de C în Cr_3C_2, determinate de raza mică a atomului de Cr ce permite realizarea contactelor carbon-carbon) duce la micșorarea stabilității rețelei și în consecință a refractarității și durității.

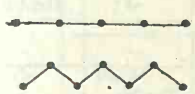
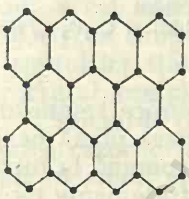
Nitrurile metalelor tranziționale prezintă aranjamente reticulare și caracteristici fizico-mecanice foarte asemănătoare cu cele ale carburilor corespunzătoare. Spre deosebire, borurilor le sînt caracteristice legăturile de tip bor-bor, compușii interstițiali de tipul „normal" fiind o excepție.

Apariția legăturii bor-bor poate fi explicată pe baze pur geometrice, ținînd cont că raza atomului este mult mai mare decît raza celorlalți metaloizi din perioada a doua și astfel raportul r_B/r_{Me} depășește de regulă valoarea 0,59 pentru metalele tranziționale din subgrupele 4a, 5a și 6a. La unele excepții, ca de ex. Zr și Hf, cu $r < 0{,}59$ apar monoborurile de tip NaCl (la ZrB, varietatea de temperatură ridicată). În rest, borurile interstițiale analoage tipului normal corespund doar raporturilor de combinare $Me/B \geqslant 2$.

Spre deosebire de carburi și nitruri, formarea legăturii bor-bor duce la creșterea stabilității, durității și refractarității borurilor, ceea ce denotă evident că această legătură este de o tărie remarcabilă. Tăria ridicată a acestei legături se manifestă din punct de vedere structural prin dependența organizării reticulare de conținutul în bor și în independență de natura metalului (cu excepția celor două boruri de tip normal ai Hf și Zr).

Astfel pentru valori ale raportului de combinare B/Me = 1, atomii de bor se găsesc dispuși sub formă de lanțuri, pentru compușii cu B/Me cuprins între 1 și 2 sub formă de lanțuri duble, diborurile (B/Me = 2) se caracterizează prin dispunerea atomilor de B sub formă de rețele plane, iar compușii și mai bogați în bor (MeB_4, MeB_6, MeB_{12}) prezintă un schelet tridimensional al acestora. Sub acest aspect există o analogie topochimică avansată între borurile și siliciurile metalelor tranziționale (tabelul II.4).

Dispunerea atomilor de bor și siliciu în combinațiile lor cu metalele tranziționale

Aranjamentele structurale din atomi de B sau Si	Tipurile structurale și exemple de boruri și siliciuri		Distanțele interatomice B—B sau Si—Si Å
	Mn_4B	Cr_2B, Mn_4B	2,10—3,30
	$CuAl_2$	Ta_2B, Mo_2B, W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B	2,11—2,37
	Fe_3C	Co_3B, Ni_3B, Pd_3B	2,04—2,13
	Th_7Fe_3	Tc_7B_3, Re_7B_3, Ru_7B_3, Rh_7B_3	—
	Pd_5B_2	Pd_5B_2	—
	$PbCl_2$	Ni_2Si, Co_2Si	—
	U_3Si_2	V_3B_2, Nb_3B_2, Ta_3B_2, Zr_3Si_2, Th_3Si_2 U_3Si_2, Pu_3Si_2	1,79
	Mn_5Si_3	Ti_5Si_3, Zr_5Si_3, Hf_5Si_3	—
	W_5Si_3	W_5Si_3, Cr_5Si_3, V_5Si_3, Nb_5Si_3, Ta_5Si_3	2,48
	CrB	VB, NbB, TaB, CrB, β-MoB, β-WB	1,72
	FeB	TiB, MnB, FeB, CoB	—
	α-MoB	α-MoB, α-WB	—
	m-Ni_4B_3	*m*-Ni_4B_3	—
	o-Ni_4B_3	*o*-Ni_4B_3	—
	Ta_3B_4	Ti_3B_4, V_3B_4, Nb_3B_4, Ta_3B_4, Cr_3B_4, Mn_3B_4	—
	AlB_2	ScB_2, YB_2, TiB_2, ZrB_2, HfB_2, VB_2 NbB_2, TaB_2, CrB_2; MoB_2, WB_2	1,78
	Mo_2B_5	α-Mo_2B_5, α-W_2B_5	1,74—1,92
	W_2B_5	β-Mo_2B_5, β-W_2B_5	1,72—1,92
	$CrSi_2$	VSi_2, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$	—
	$MoSi_2$	$MoSi_2$, WSi_2, α-USi_2, α-$ThSi_2$	—
	$ZrSi_2$	$ZrSi_2$, $HfSi_2$	—
Octaedri B_6	CaB_6	ScB_6, YB_6, LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 SmB_6, HoB_6, ErB_6, LuB_6, ThB_6, PuB_6	—
	UB_4	LaB_4, CeB_4, PrB_4, ThB_4, UB_4, PuB_4, CrB_4, MoB_4, WB_4	
Cuboctaedri B_{12}	ZrB_{12}	ZrB_{12}, ThB_{12}, UB_{12}, PuB_{12}, TbB_{12}, DyB_{12}, HoB_{12}, ErB_{12}, TmB_{12}, LuB_{12}	

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Siliciul formează cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase și siliciuri ionice, cu conținut ridicat în metal, care prin hidroliză dau naștere la silani. Și borurile metalelor din grupele 1a și 2a hidrolizează energic, iar atît siliciurile cît și borurile acestui grup de metale nu sînt greu fuzibile și în parte nu prezintă nici stabilitate termică.

La compușii borului și siliciului cu metalele tranziționale se semnalează formarea fazelor izostructurale pentru rapoarte constante Me/X.

Tabelul II.5 indică simetria reticulară a borurilor mai importante ale metalelor tranziționale din grupele IV—VI precum și ai Th și U.

Tabelul II.5

Simetria reticulară a borurilor metalelor tranziționale din grupele IV— VI

	Me_2B	MeB	Me_3B_4	Me_2B_5	MeB_2	MeB_4	MeB_6	MeB_{12}
Ti	—	*Pbnm*	—	*P6/mmc*	*P6/mmm*	—	—	—
Zr	—	*Fm3m*	—	—	,,	—	,,	*Fm3m*
Hf	—	*Fm3m*	—	—	,,	—	—	—
Th	—		—	—	—	*P4/mbm*	*Pm3m*	—
V	—	*Cmcm*	*mmm*	—	,,	—	—	—
Nb	*I4/mcm**	,,	,,	—	,,	—	—	—
Ta	*I4/mcm**	,,	,,	—	,,	—	—	—
Cr	*I4/mcm**	,,	,,	—	,,	—	—	—
Mo	*I4/mcm*	α: *I4/amd* β: *Cmcm*	—	—	,,	*P4/mbm*	—	—
W	*I4/mcm**	α: I4/*amd* β: *CmCm*	—	*P6/mmc*	,,	,,	—	—
U	—	*Fm3m*	—	—	,,	,,	—	*Fm3m*

* V; Nb și Ta mai prezintă o fază cu raportul Me: B> 1; Me_3B_2 — *P4/mbm*
* Cr mai prezintă două faze cu raportul Cr : B> 1 și anume Cr_4B(Fddd) și Cr_5B_3 (*I4/mcm*).
* W mai prezintă o fază cu W: B> 1—W_4B hexagonală.

O importanță deosebită prin caracteristicile lor fizico-chimice revine diborurilor metalelor tranziționale, la care atomii de bor întind o rețea plană hexagonală, determinînd și simetria structurii de tip AlB_2 (*P_6/mmm*), comună la întregul șir de compuși, indiferent de natura metalului. În urma unor tratamente termice îndelungate, la aceste diboruri se perfectează tot mai mult rețelele plane hexagonale ale atomilor de bor, conferind structurii un pronunțat caracter stratificat, asemănător cu structura de tip grafit.

În cazul siliciurilor, diversitatea structurală este mai bogată, inclusiv la disiliciurile MeX_2 ale metalelor tranziționale. Alături de tipul AlB_2, întîlnit la disiliciurile de Th, U, metale rare și altele, apar tipurile structurale $CrSi_2$, $MoSi_2$, $ZrSi_2$ și $TiSi_2$. Caracteristice pentru majoritatea disiliciurilor lantanidelor sînt structurile tip α-$ThSi_2$ și $GdSi_2$.

În tabelul II.6 se indică simetria reticulară pentru siliciurile mai importante ale metalelor tranziționale din grupele IV—VI, inclusiv ale Th, U și Pu.

Tabelul II.6

Simetria reticulară a siliciurilor metalelor tranziționale

	Me_3Si	Me_2Si	Me_5Si_3	Me_3Si_2	MeSi	$MeSi_2$
Ti	$I\bar{4}$	—	$P6/mcm$	—	$Pm2m$	$Fddd$
Zr	—	$I4/mcm$	$P6/mcm$	$P4/mbm$	$Pbnm$	$Cmcm$
Hf	—	$I4/mcm$	$P6/mcm$	$P4/mbm$	—	$Cmcm$
Th	—	—	—	$P4/mbm$	—	α: $I4/amd$ β: $P6/mmm$
V	$Pm3m$	—	$P6/mcm$ $I4/mcm$	—	—	$C6_222$
Nb	$I\bar{4}$	—	$P6/mcm$	—	—	$C6_222$
Ta	$I\bar{4}$	$I4/mcm$	$P6/mcm$ $I4/mcm$	—	—	$C6_222$
Cr	$Pm3m$	—	$P6/mcm$ $I4/mcm$	—	$P2_13$	$C6_222$
Mo	$Pm3m$	—	$P6/mcm$ $I4/mcm$	—	—	$I4/mmm$
W	$Pm3m$	—	$P6/mcm$ $I4/mcm$	—	—	$I4/mmm$
U	—	—	—	$P4/mbm$	$Pbnm$	α: $I4/amd$ β: $P6/mmm$
Pu	—	—	$I4/mcm$	$P4/mbm$		α: $I4/amd$ β: $P6/mmm$

Interesantă este comparația dintre structurile carburii CaC_2 și a siliciurii $MoSi_2$. Avînd aceeași formulă a grupului spațial și același număr de particule în celula elementară, la CaC_2 perechile de atomi de carbon sînt înglobate în rețeaua gazdă a calciului, formînd o structură interstițială în înțelesul lui Hägg ($r_C/r_{Ca} = 0{,}44$), în timp ce la $MoSi_2$ din cauza raportului $r_{Si}/r_{Mo} = 0{,}96$, atomii metalici la rîndul lor sînt așezați în golurile straturilor de siliciu și generează un element structural complex.

Siliciurile de compoziție Me_5Si_3 ale metalelor tranziționale prezintă în majoritatea cazurilor structuri de tip Mn_5Si_3 (*P6/mcm*), cu o celulă elementară cuprinzînd 10 atomi metalici și 6 atomi de siliciu. Acest aranjament structural caracteristic siliciurilor pure de Ti, Zr, Hf, Mn, Fe și lantanide este întîlnit și la siliciurile Me_5Si_3 de V, Nb, Ta, Cr, Mo și W, ca urmare a efectului stabilizator a unor mici adaosuri de carbon sau bor. Aceste faze hexagonale stabilizate au fost denumite faze Nowotny.

Tipul structural W_5Si_3 (*I4/mcm*), întîlnit la siliciurile pure de V, Nb, Ta, Cr, Mo, W și Pu are celula elementară compusă din 20 atomi metalici și 12 atomi de siliciu. Atomii de siliciu formează lanțuri paralele cu axa C, cu distanțe mai mici între ei decît mărimea diametrului lor.

Pentru interpretarea naturii legăturilor chimice din rețeaua compușilor refractari neoxidici s-au propus mai multe modele. Întrucît tehnicile difractometrice nu au permis stabilirea cu precizie a repartizării densității de electroni, metodele indirecte folosite se bazează pe: calcularea densității electronice în funcție de simetria și energia potențială a rețelei și confruntarea rezultatelor cu proprietățile magnetice și electrice ale compușilor neoxidici refractari.

Dintre diferitele ipoteze asupra naturii legăturilor, rezultatele cele mai bune s-au obținut prin modelul conform căruia legătura predominantă în rețeaua compușilor neoxidici refractari este o covalență metal-metaloid, formată prin interacțiune donor-acceptor între atomii metalici și cei nemetalici, rolul de donor avîndu-l rețeaua metalică.

Carburi refractare. La carburile metalelor tranziționale se aplică o variantă deosebit de intuitivă a acestui model, explicînd formarea legăturilor covalente prin stabilizarea configurației sp^3 a metaloidului, adică prin deplasarea spre stînga a echilibrului $sp^3 \rightleftarrows sp^2 + p$ pe socoteala electronilor nelocalizați ai partenerului metalic. În acest fel, tăria legăturilor va depinde de capacitatea de donor a metalului, care la rîndul ei se exprimă prin gradul de delocalizare a electronilor. Cu cît crește tendința de localizare a electronilor metalului în configurații d^5 stabile, cu atît scade capacitatea sa de donor și în consecință proporția statistică a atomilor de carbon cu configurația sp^3. Astfel apare normal ca, de-a lungul perioadelor, refractaritatea metalelor (condiționată de apariția legăturilor Me—Me localizate) și a carburilor refractare să varieze în sens invers și, de asemeni, ca mărirea relativă a refractarității să fie mai pronunțată în perioada IV.

Pentru a ilustra aplicabilitatea acestui model la interpretarea proprietăților carburilor metalelor tranziționale, prezentăm, în cele ce urmează, influența compoziției în domeniul de omogenitate a TiC respectiv NbC asupra durității și fragilității.

Se poate considera că, în carburile metalelor tranziționale, dirijarea legăturilor este dată în primul rînd de către legăturile Me—C, a căror formare are loc prin stabilizarea configurației sp^3 a atomilor de carbon pe socoteala electronilor nelocalizați ai partenerului.

Ti și Zr prezintă un grad avansat de delocalizare a electronilor, care se leagă cu carbonul, determinînd o proporție statistică ridicată a atomilor în configurația sp^3. Cea mai ridicată proporție statistică a atomilor de carbon în configurația sp^3 se întîlnește la carbura de titan stoechiometrică, ceea ce condiționează înalta ei duritate și fragilitate.

Cu scăderea conținutului de carbon, în cadrul domeniului de omogenitate a carburilor de Ti și Zr, scade și proporția statistică a atomilor de C cu configurația sp^3; aceasta conduce la coborîrea durității și fragilității, o dată cu apariția unei oarecare plasticități, cu atît mai mult cu cît la micșorarea conținutului de carbon, o parte din ce în ce mai mare de electroni nelocalizați a Ti și Zr rămîn în stare liberă. În schimb, capacitatea de donor a Nb este insuficientă pentru a stabiliza pe deplin configurația sp^3 a carbonului în compușii stoechiometrici. Cu scăderea conținutului de C, proporția atomilor de carbon aflată în configurația sp^3 se mărește, ceea ce conduce la scăderea plasticității și la creșterea durității.

Astfel, micșorarea concentrației configurației sp^3 a atomilor de carbon și prezența electronilor nelocalizați în rețea condiționează creșterea proprietăților plastice ale carburilor metalelor tranziționale din grupele IV—V ale sistemului periodic în cadrul domeniului lor de omogenitate.

La carburile metalelor tranziționale din grupa a VI-a a sistemului periodic, îndeosebi la cele de Mo și W, se manifestă de asemeni prezența unei proporții sta-

tistice crescute de electroni nelocalizați, atrăgînd după sine micșorarea stabilității chimice și creșterea plasticității. Scăderea proporției statistice a configurației stabile d^5 a atomilor metalici are loc pe seama transferului unei părți din electronii localizați la atomii de carbon.

Carburile de crom au o duritate și stabilitate chimică ridicată datorită faptului că grupurile de atomi de crom și carbon conțin o proporție statistică înaltă de configurații electronice stabile și o concentrație redusă de electroni nelocalizați. Deci probabilitatea unui transfer de electroni de la acești atomi la atomii unor reactanți este redusă iar carburile de crom se descompun cu greu. Cea mai înaltă stabilitate chimică o au carburile de bor și siliciu, care nu sînt atacate de acizii minerali puri sau de amestecurile acestora, inclusiv de către amestecul de HNO_3 și HF, care dizolvă toate carburile metalelor tranziționale, cu excepția celor de crom. Această stabilitate ridicată a carburilor de bor și siliciu se atribuie legăturilor covalente puternice între atomii de carbon și cei de Si și B, precum și concentrației foarte reduse de electroni nelocalizați la acești compuși.

Nitruri refractare. Intercalarea atomilor de N în rețeaua metalelor tranziționale, de asemeni nu este o simplă dispersare fizică a atomilor nemetalici în interstițiile rețelei metalice, ci se produce cu formarea unor legături chimice puternice între atomii metalici și cei de azot, atrăgînd după sine caracteristici fizice și individualități chimice net distincte. Combinarea metalelor tranziționale cu azotul presupune stabilizarea la atomii celui din urmă atît a configurațiilor s^2p^6 cît și a celor de tip sp^3, proporția lor statistică depinzînd de particularitățile partenerului metalic. Pe măsura creșterii proporției statistice a configurației d^5 la atomii metalului tranziționat care întinde rețeaua metalică, se va micșora posibilitatea transferului unor electroni nelocalizați către atomii de azot și formarea la cei din urmă a configurației s^2p^6. În acest sens se vor îmbunătăți acele proprietăți ale nitrurilor a căror ameliorare este legată de mărirea proporției statistice a configurațiilor de stabilitate energetică mai ridicată și de micșorarea proporției statistice a electronilor nelocalizați pînă la o anumită limită, deoarece în cazul unei proporții statistice prea înalte a configurației d^5 la atomii metalici, azotul nu poate dobîndi configurația s^2p^6, iar electronii lui mai mobili, peste configurația sp^3, provoacă o puternică afînare a rețelei.

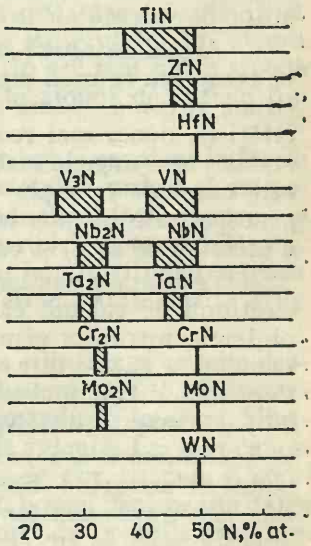


Fig. II.8. Domenii de omogenitate la nitrurile metalelor tranziționale.

Nitrurile metalelor tranziționale prezintă domenii de omogenitate la lățime variabilă; cel mai larg este domeniul de existență al fazei TiN, cel mai îngust la faza WN. Lățimile domeniilor de existență ale nitrurilor se micșorează atît la trecerea de la grupa V și VI, cît și în cadrul grupelor, la creșterea numărului perioadei. De asemeni, domeniile de omogenitate sînt micșorate la nitrurile stoechiometrice mai bogate în metal (fig. II.8).

Îngustarea domeniilor de omogenitate este legată de creșterea la metale a proporției configurațiilor electronice stabile d^5 sau d^{10} și de scăderea proporției electronilor nelocalizați. La nitrurile mai sărace în azot (Me_3N, Me_2N), micșorarea proporției electronilor nelocalizați și, în consecință, îngustarea domeniului de omogenitate este cauzată de localizarea electronilor de valență în legături Me—Me.

Rezultate semnificative la studiul legăturilor chimice din nitrurile metalelor tranziționale au fost obținute prin investigații röntgenospectrale. Astfel pentru

nitrura de titan s-a pus în evidență o deplasare a maximului relativ al densității electronice spre atomul de azot și apariția unei părți însemnate de legătură ionică, spre deosebire de carbura de titan unde s-a semnalat o apartenență egală a electronilor comuni de atomii metalului și a nemetalului. Prin înlocuirea atomilor de N din TiN cu atomi de C (de ex. la proporția de 30% carbon din C + N) se schimbă esențial tabloul legăturilor chimice, abătîndu-se mult de la aditivitate.

Studii röntgenospectrale asupra nitrurii de vanadiu, comparativ cu oxidul V_2O_5, au semnalat existența unor legături în mare parte covalente.

La nitrurile cromului, analizele röntgenospectrale au adus dovada experimentală asupra transferului unei părți a electronilor de valență a cromului către azot în decursul formării compușilor, precum și asupra unor interacții mai pronunțate metal-metal în Cr_2N decît în CrN, în rețeaua căreia predomină interacțiile metal-azot. Alte determinări experimentale au evidențiat cedarea unei părți din electronii de valență ai metalului către atomii de azot din nitrura de niobiu, NbN. Cercetările efectuate de Hume-Rothery asupra nitrurilor de fier au arătat că introducerea azotului în rețeaua fierului conduce la acceptarea unei părți a electronilor metalului de către atomii de azot și implicit la eliberarea stărilor $3d$ corespunzătoare pentru legături; astfel ia naștere structura hexagonal compactă a nitrurii Fe_3N.

Deci rezultatele studiilor röntgenostructurale confirmă la nitruri transferul unei părți a electronilor de valență de la atomii metalelor tranziționale la atomii de azot, ceea ce concordă bine cu ipoteza privind localizarea la o parte din nitruri, îndeosebi la cele ale metalelor cu proporție redusă a stărilor stabile d^5, a electronilor de valență ale acestor metale în configurații stabile s^2p^6 ale azotului.

Acesta se referă în primul rînd la nitrurile acelor metale tranziționale care se comportă în mod pregnant ca donori a unei părți din electronii lor de valență (titan, zirconiu, hafniu ș.a.). La nitrurile metalelor tranziționale manifestînd capacități de donor mai reduse (avînd o proporție crescută de atomi cu configurație stabilă) se ajunge la stabilizarea configurațiilor s^2p^6 și sp^3 la atomii de azot. Acesta este cazul de exemplu la mononitrura tantalului, la care determinările röntgenospectrale au pus în evidență linii asemănătoare cu Ta_2O_3 (configurații s^2p^6 a atomilor de azot) și cu TaC, TaB_2 (configurații sp^3 a atomilor de azot).

Tendința atomilor metalelor tranziționale spre transferul unei părți din electronii de valență către atomii de azot se manifestă deosebit de pregnant la obținerea nitrurilor prin descompunerea precaută a unor combinații, în care atomii metalici se găsesc într-o formă tipic ionică, ca de ex. complecșii cloroamoniacali, fluoroamoniacali și alți compuși asemănători. Astfel iau naștere compuși metastabili, de compoziții $TiN_{1,16}$; $ZrN_{1,32}$; $TaN_{1,67}$.

Informații asupra caracterului legăturii chimice în nitrurile refractare se pot obține și urmărind dinamica vibrațiilor termice ale rețelei cristaline. Pe această cale, la nitrurile de titan și vanadiu s-a demonstrat că tăria legăturilor dintre atomii rețelelor scade la trecerea de la carburi spre nitruri și în continuare spre oxizii de titan și vanadiu. Acest fapt concordă cu valorile mai mici ale energiilor de atomizare, ale temperaturilor de topire și ale durităților nitrurilor în raport cu cele ale carburilor și sînt cauzate de micșorarea rolului electronilor d puși în comun la realizarea legăturii dintre atomii rețelei. Astfel se confirmă caracterul parțial covalent al legăturii chimice din nitrurile refractare.

Boruri refractare. Atomul de bor izolat are configurația electronilor de valență $2s^2p$; această configurație instabilă energetic tinde atît la borul elementar, cît și la combinațiile lui spre formarea configurației mai stabile energetic $2s2p^2$, pe seama transferului monoelectronic $s \rightarrow p$. Configurația $2s2p^2$ tinde la rîndul ei spre un aranjament și mai stabil al electronilor, posibil la atomul de bor, prin con-

figurația $2s2p^3$. Prin urmare, borul se prezintă în combinațiile lui cu metalele — care se comportă în mod obișnuit ca donori de electroni — ca acceptor tipic de electroni, fapt ce determină atît structura electronică a borurilor cît și proprietățile acestora. Caracterul pregnant de acceptor de electroni al borului conduce în primul rînd la formarea legăturilor covalente între atomii lui, legături întîlnite nu numai la borul elementar, ci și la borurile metalice unde, la constituirea lor, participă atît electronii borului cît și cei ai metalelor partenere. Se ajunge astfel la formarea elementelor structurale din atomii de bor, care sînt cu atît mai complexe, cu cît este mai redus numărul de electroni cu care partenerul metalic participă la realizarea legăturilor B—B, respectiv cu cît este mai accentuat schimbul nemijlocit de electroni de valență între atomii proprii ai borului. Din această cauză, constituirea fazelor de boruri cu elemente structurale sub formă de carcasă tridimensională din atomi de bor (hexaborurile MeB_6 și dodecarborurile MeB_{12}) este caracteristică pentru metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și pămînturile rare. Pe de altă parte, metalele tranziționale, cu capacități accentuate de donori de electroni, tind spre formarea fazelor de boruri cu elemente mai simple din atomi de bor, liniare sau plane.

Înclinația metalelor tranziționale, cu substraturi *d* incomplete, spre polivalență și spre formarea legăturilor covalente Me—Me determină marea diversitate a fazelor de boruri, atît sub aspectul structurii cristaline, cît și al proprietăților fizice și chimice.

Tendința atomilor de bor de a dobîndi configurația hibridă sp^3 în borurile metalelor tranziționale atrage după sine valorile mari ale durității și fragilității majorității borurilor. Totuși, duritatea și fragilitatea lor este mai scăzută decît cea a carburilor corespunzătoare, deoarece la elementele structurale din atomii de bor de obicei se combină configurațiile sp^3 cu cele de tip sp^2 mai puțin stabile și uneori și cu cele de tip s^2p, și mai instabile, în timp ce la atomii de carbon din carburi configurația sp^3 este predominantă.

Constituirea elementelor structurale din atomi de bor legați covalent în fazele de boruri pe seama electronilor nelocalizați ai atomilor metalici provoacă micșorarea dispersării purtătorilor de curent și creșterea conductibilității electrice a borurilor, aceasta devenind uneori mai ridicată decît la metalele corespunzătoare. Totodată, prezența elementelor structurale din atomi de bor fortificînd rețeaua conduce la coeficienți moderați de dilatare termică, la refractaritate înaltă și la inerție chimică.

Alături de borurile metalelor tranziționale, de interes științific și practic deosebit sînt și compușii borului cu nemetalele și cu unele elemente *s* și *p*. Cu nemetalele, borul formează cu predilecție legături covalente, aflîndu-se în stare hibridizată sp^3 sau s^2p^6, cu o localizare maximă a electronilor de valență. Cei mai cunoscuți compuși de acest tip sînt carburile, nitrurile, fosfurile de bor, precum și combinațiile borului cu siliciul și aluminiul. Deși ele nu sînt boruri tipice, duritatea și refractaritatea lor ridicată determină tratarea lor alături de borurile metalice.

Siliciuri refractare. Structura și proprietățile siliciurilor sînt determinate de poziția siliciului în Sistemul periodic al elementelor. Există o asemănare evidentă a siliciului cu borul, carbonul și azotul. După cum s-a arătat mai sus, pentru carbon și azot este caracteristică configurația electronică sp^3, dobîndită la carbon în urma transferului monoelectronic $s \rightarrow p$ ($2s^2p^3 \rightarrow 2s^2p^3$) iar la azot ca rezultat al transferului conform schemei: $2s^22p^3 \rightarrow 2s2p^4 \rightarrow 2s2p^3 + p$. Cu toate că aceeași configurație este tipică și pentru atomii de siliciu, din cauza numărului cuantic principal mai ridicat al electronilor de valență stabilitatea hibridului sp^3 este mai redusă în acest caz decît la carbon și azot.

Așa cum s-a văzut, și borul tinde spre formarea hibrizilor sp^3, prin acceptare de electroni după schema:

$$2s^22p \rightarrow 2s2p^2 \ldots 2s2p^3,$$

iar asemănarea dintre bor și siliciu se manifestă prin stabilitatea variabilă a configurației sp^3 și tendința de formare a elementelor structurale alcătuite din atomi nemetalici legați covalent (B—B, Si—Si).

După tipul legăturilor chimice, siliciurile se pot clasifica în 3 grupe principale, în funcție de capacitatea de donor-acceptor a partenerului: siliciurile iono-covalente, siliciurile covalente și siliciurile cu caracter metalic.

Siliciurile iono-covalente le formează metalele alcaline, cele alcalino-pămîntoase (cu excepția beriliului și magneziului) precum și metalele din subgrupa cuprului și zincului, deci cele cu caracter pregnant electropozitiv. Pentru acest grup de siliciuri este caracteristică apariția legăturilor ionice (între atomii metalici și cei de siliciu) și a legăturilor covalente (între atomi de siliciu). Astfel structura cristalină a siliciurilor de compoziție MeSi (Me = Na, K, Rb, Cs), atomii de siliciu cu configurația sp^3 alcătuiesc grupuri tetraedrice izolate $(Si_4)^{4-}$ înconjurate de 16 atomi de metal alcalin. Stabilitatea acestor structuri crește o dată cu scăderea potențialului de ionizare a metalului, adică de la Na spre Cs, fapt legat de influența transferului electronilor de valență asupra stabilizării configurațiilor electronice sp^3 la atomii siliciului.

Siliciurile cu caracter metalic sînt în primul rînd cele ale metalelor tranziționale. Ele se caracterizează prin îmbinarea legăturii metalice între atomii metalici și cei de siliciu cu legătura covalentă între atomii de siliciu și totodată cu o parte însemnată de legătură covalentă între atomii metalici, cea din urmă crescînd o dată cu scăderea capacității de donor a metalului. Proporția acestor tipuri de legături variază în limite largi, în dependență de gradul de ocupare a nivelelor electronice d și f a metalelor tranziționale și de conținutul relativ al atomilor metalici și de siliciu în siliciuri. La creșterea conținutului de siliciu în siliciurile cu caracter metalic se complică și structura acestora. Așa cum s-a mai arătat, siliciurile inferioare au rețele metalice cu atomi de siliciu izolați (de ex. structurile de tip β-W a compușilor Me_3Si), intercalați între atomii metalici, sub condiția că $r_{Me}/r_{Si} \leqslant$ $\leqslant 0{,}84 \ldots 0{,}85$. La creșterea conținutului relativ de siliciu apar structuri cu perechi izolate din atomi de siliciu (tipurile U_3Si_2, FeSi), apoi cu lanțuri de siliciu (tipul Mn_5Si_3), cu straturi de atomi de siliciu (tipurile $MoSi_2$, $CrSi_2$, $TiSi_2$) și pînă la urmă cu carcasă tridimensională formată din atomi de siliciu (tipul α—$ThSi_2$).

Temperaturile de topire ale siliciurilor metalelor tranziționale sînt de obicei mai scăzute decît cele ale metalelor pure (0,7 pînă la 0,9 din temperatura de topire a metalului corespunzător), fapt ce deosebește net siliciurile de carburile, borurile și chiar nitrurile respective. Duritatea lor este de asemenea relativ mică și nu depășește 1500 daN/mm². Unele siliciuri, mai bogate în siliciu, din această grupă au proprietăți semiconductoare ($CrSi_2$, $MnSi_2$, $ReSi_2$, $FeSi_2$), iar o parte dintre siliciuri prezintă fenomenul de supraconductibilitate la temperaturi relativ ridicate (de ex. V_3Si cu $T_c = 19$ K). Multe siliciuri de metale tranziționale sînt paramagnetice, manifestînd însă un paramagnetism cu mult inferior celui al metalelor corespunzătoare.

Siliciurile acestei categorii sînt foarte stabile din punct de vedere chimic, unele din ele rezistînd bine la atacul unor medii oxidante și al acizilor neoxigenați (de ex. $MoSi_2$).

Siliciurile covalente iau naștere la combinarea siliciului cu nemetalele, îndeosebi cu elementele s și p. Aceste siliciuri se caracterizează prin legături covalente nemijlocite între toți atomii. Denumirea de „siliciuri" în acest caz este de fapt

improprie, întrucît în compoziția siliciurilor covalente intră elemente mai electronegative decît Si (avînd după Pauling electronegativitatea 1,8), ca borul (2,0), carbonul (2,5), azotul (3,0), oxigenul (3,5), fosforul (2,1) și sulful (2,5). Din acest motiv sînt mai corecte pentru acești compuși denumirile de boruri, carburi, nitruri etc. de siliciu.

CAPITOLUL 13. **Termodinamica compușilor refractari neoxidici**

13.1. Stabilitatea termodinamică și caracteristicile termofizice

Carburi refractare. În timp ce carburile metalelor alcaline sînt relativ instabile termic și se descompun chiar la temperaturi apropiate de 800°C, la carburile metalelor din subgrupele IVa, Va și VIa se constată o însemnată creștere a temperaturilor de topire, care ating un maxim la carburile subgrupelor IVa și Va (HfC, NbC, TaC). Temperaturile de topire a carburilor metalelor tranziționale sînt de regulă mai înalte decît cele ale metalelor pure; astfel raportul $T_t Me/T_t MeC$ se situează în domeniul 0,55—0,98.

Studii spectrografice de masă asupra evaporării dicarburilor pămînturilor rare au pus în evidență molecule biatomice de carbon și atomi metalici în stratul de vapori deasupra carburilor. În unele cazuri (dicarburile de ceriu, prascodim și holmiu) s-au identificat și molecule tetraatomice de carbon.

Evaporarea carburilor de titan, zirconiu și hafniu se produce fără nici o modificare în compoziția vaporilor. Carburile de niobiu și tantal, evaporîndu-se în domeniul 2770—3300 K, suferă o modificare a compoziției prin evaporarea preferențială a carbonului pînă la stoechiometria $MeC_{0,7}$—$MeC_{0,77}$. Apoi procesul de evaporare decurge fără modificarea compoziției la trecerea din starea solidă în cea gazoasă.

Carburile de crom se evaporă în etape: $Cr_{23}C_6$ suferă o sărăcire în crom și se transformă în Cr_7C_3, care ulterior trece în Cr_3C_2.

La evaporarea sub vid la temperaturi ridicate, carburile metalelor subgrupelor IVa și Va disociază complet, conform ecuației:

$$MeC_{x(solid)} \rightarrow Me_{(gaz)} + xC_{(gaz)}$$

Căldurile de formare a carburilor descresc la trecerea de la carburile metalelor subgrupei IVa spre cele ale subgrupelor Va și VIa. Acest fapt indică o scădere a energiei de legătură Me—C pe seama creșterii tăriei legăturilor metalice Me—Me și a legăturilor covalente C—C. Această evoluție a energiei de legătură Me—C este provocată de sporirea proporției statistice a configurațiilor stabile d^5, o dată cu trecerea de la metalele subgrupei IVa la cele ale subgrupelor Va și VIa și, în consecință, de o mai ușoară destrămare a configurațiilor stabile sp^3 ale carbonului și de o separare mai accentuată a subrețelelor de carbon și de metal în structura carburilor.

Temperaturile de fierbere ale carburilor sînt foarte ridicate, fiind situate la presiunea atmosferică între 2537°C pentru Be_2C și 6000°C pentru WC.

Coeficienții de dilatare termică ai carburilor metalelor tranziționale sînt de aceeași ordine de mărime ca cei ai metalelor, micșorîndu-se cu creșterea numărului de ordine a metalului în grupă.

În tabelul II.7 sînt redate caracteristicile termodinamice și termofizice ale carburilor.

Constantele termodinamice și termofizice ale carburilor refractare

Faza	Temperatura de topire °C	Căldura de formare $-\Delta H_{298}$ kJ/mol	Energia liberă de formare ΔF_{298} kJ/grd·mol	Entropia standard S_{298} J/grd·mol	Căldura specifică Cp_{298} J/grd·mol	Conductivitatea termică λ_{298} W/m·grd	Coeficientul de dilatare termică α_{298} $10^{-6}\cdot grd^{-1}$
Be_2C	2400	91,3	88,8	—	49,0	43	4,47
Mg_2C_3	descompunere	79,6	—75,4	92,1	—	—	—
MgC_2	descompunere	88	87,9	58,7	—	—	—
CaC_2	2300	59,1	64,3	70,4	61,4	—	—
TiC	3257	183,7	236,8	24,3	50,6	11	8,31
ZrC	3530	201,1	181,7	35,6	—	20,5	6,95
HfC	3890	228,1	199,0	28,1	54,7	6,3	6,59
V_2C	—	147,5	77,0	—	—	—	—
VC	2830	101,0	—	28,4	42,6	24,7	7,2
Nb_2C	—	78,3	82,2	30,4	—	—	7,0
NbC	3760	134,9	136,6	37,3	43,4	14,2	6,5
Ta_2C	3400	71,2	140,7	83,3	—	—	—
TaC	3880	140,9	159,5	42,3	32,5	22,2	8,29
$Cr_{23}C_6$	1500	68,6	70,1	106,0	108,5	—	—
Cr_7C_3	1780	178,1	183,4	201,1	209,2	—	—
Cr_3C_2	1895	68,0	88,8	85,5	98,0	23,4	117
Mo_2C	2690	— 17,6	11,7	80,0	—	6,7	7,8
W_2C	2730	46,1	49,0	—	—	29,0	1,2
WC	2870	35,2	37,6	35,6	35,7	29,0	5,2
Mn_3C	—	15,1	14,3	98,9	—	—	—
Fe_3C	1650	22,6	— 19,1	101,4	68,4	—	—
Co_3C	2300	—33,9	—37,7	95,7	—	—	—
Ni_3C	2200	—38,5	—31,8	106,4	—	—	—
ThC	2625	29,3	26,81	50,2	—	28,9	6,53
ThC_2	2655	192,7	136,1	80,4	—	23,9	8,5
UC	2315	90,9	—	59,9	50,7	23,9	12,4
U_3C_2	descompunere	205,3	—	116,9	89,4	—	—
UC_2	2350	96,4	—	67,9	60,8	34,3	—
B_4C	2350	57,8	50,7	27,1	—	—	4,5
Al_4C_3	2100	195,7	150,0	131,1	—	—	—
SiC	2827 (descompunere)	66,2	51,4	16,6	0,955	8,0	5—7

Boruri refractare. Borurile mai bogate în bor, îndeosebi diborurile metalelor tranziționale, au temperaturile de topire cele mai ridicate pentru această categorie de compuși. Întrucît la aceste boruri, distanțele interatomice B—B depășesc pe cele din borurile cu dimensiuni mai mici ale atomilor metalici, s-a ajuns la concluzia că pentru refractaritatea borurilor sînt responsabile legăturile Me—B.

La diborurile metalelor tranziționale iau naștere în primul rînd configurații sp^2 la atomii de bor, fapt ce determină apariția unor rețele cristaline specifice, asemănătoare cu rețeaua grafitului prin prezența unor straturi paralele de atomi.

Legătura între straturile rețelei plane este asigurată de nori de electroni puși în comun. La creșterea stabilității stării d^5 a metalelor, numărul electronilor delocalizați se reduce, și prin urmare echilibrul dinamic $sp^2 \rightleftarrows sp + p$ la electronii borului se deplasează spre dreapta. Aceasta provoacă slăbirea legăturilor din interiorul rețelei plane și dintre straturile învecinate. Așa se explică scăderea temperaturilor de topire în seriile: $TiB_2 \rightarrow CrB_2$, $ZrB_2 \rightarrow Mo_2B_5$ și $HfB_2 \rightarrow W_2B_5$.

Pe de altă parte, creșterea conținutului de bor în boruri conduce la formarea unor legături covalente B—B mai rigide și prin aceasta la scăderea coeficientului de dilatare termică și ridicarea temperaturii de topire. Astfel se constată creșterea temperaturii de topire în seriile $Nb_3B_2 \rightarrow NbB \rightarrow Nb_3B_4$ și $Cr_2B \rightarrow Cr_5B_3 \rightarrow CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$.

Căldurile de formare cele mai ridicate le prezintă diborurile metalelor subgrupei IVa, iar în cadrul fiecărei perioade se observă o tendință de scădere a valorilor căldurii de formare la trecerea spre metalele subgrupelor Va și VIa. Totodată, în cadrul grupelor, căldura de formare crește odată cu creșterea numărului de ordine a metalului. Scăderea căldurilor de formare o dată cu deplasarea spre dreapta a poziției metalului în Sistemul periodic se explică prin slăbirea legăturilor covalente B—B o dată cu creșterea la metalul partener a gradului de completare a stării d^5 și cu micșorarea părții de electroni nelocalizați.

În tabelul II.8 sînt cuprinse constante termodinamice și caracteristici termofizice pentru borurile mai importante.

Nitruri refractare. Nitrurile au entalpii de formare ridicate, cu mult superioare celor ale carburilor corespunzătoare. Entalpiile de formare ale nitrurilor elementelor *s* și *sp* se micșorează, iar ale elementelor *d* și *f* se măresc odată cu creșterea numărului cuantic principal al electronilor de valență. După cum s-a arătat, majoritatea nitrurilor elementelor *d* și *f* sînt compuși de compoziție variabilă, iar căldurile de formare sînt astăzi cunoscute doar pentru anumite compoziții. Pe baza datelor experimentale disponibile nu se pot trage concluzii privind influența concentrației asupra entalpiilor de formare a fazelor de nitruri cu domeniu larg de omogenitate.

Ansamblul caracteristicilor termodinamice ale nitrurilor este, în funcție de natura elementelor constituente, de caracterul și tăria legăturilor chimice din acești compuși.

Acestea din urmă conduc la o modificare hotărîtoare a individualității chimice și a proprietăților fizice în raport cu cele ale elementelor pure.

În cazul nitrurilor metalelor tranziționale, cele mai stabile sînt nitrurile elementelor din subgrupa IVa, urmate de cele ale subgrupei Va. Nitrurile de crom, molibden și wolfram au stabilitate redusă, descompunîndu-se la temperaturi relativ joase. La titan, zirconiu și hafniu există în primul rînd tendința de a forma configurații electronice stabile d^0 prin interacția cu azotul. În consecință, nitrurile acestor metale conțin legături puternice Me—N. Totodată, la aceste metale există și posibilitatea de a atinge configurații stabile, d^5, fapt ce conduce la o localizare parțială a electronilor în legături Me—Me. Astfel HfN posedă cea mai ridicată temperatură de topire dintre toate nitrurile (3300°C), urmînd apoi ZrN (2990°C) și TiN (2950°C).

Constantele termodinamice și termofizice ale borurilor refractare mai importante

Faza	Temperatura de topire °C	Căldura de formare $-\Delta H_{298}$ kJ/mol	Entropia standard S_{298} J/grd·mol	Căldura specifică Cp_{298} J/grd·mol	Conductivitatea termică λ_{298} W/m·grd	Coeficientul de dilatare termică α_{298} $10^{-6}\cdot grd^{-1}$
BeB_6	2300	161,3	—	—	—	—
MgB_2	—	55,6	35,9	47,8	29,3	—
AlB_2	descompunere	—	—	—	—	—
ScB_2	2250	—	—	—	—	—
YB_4	2800	—	—	—	—	7,6
YB_6	2600	98,0	—	—	29,3	6,0
LaB_4	1800	—	—	—	—	—
LaB_6	2100	468,2	—	27,9	47,7	7,4
TiB_2	2980	217,4	37,1	43,3	62,4	4,5
ZrB_2	3040	322,4	43,5	59,5	23,0	6,1
HfB_2	3250	410,5	46,1	125,3	43,5	5,8
VB	2250	—	—	—	—	—
VB_2	2400	259,2	33,0	59,4	42,2	7,9
Nb_3B_2	1950	—	—	—	—	13,8
NbB	2280	—	—	—	—	12,9
Nb_3B_4	2900	—	—	—	—	9,9
NbB_2	3000	207,7	59,4	47,7	24,0	7,7
Ta_3B_2	2120	—	—	—	—	—
TaB	3090	—	—	—	—	—
Ta_3B_4	3030	—	—	—	—	—
TaB_2	3100	190,2	58,1	63,4	16,0	7,9
Cr_2B	1890	—	—	—	10,9	14,2
Cr_5B_3	2000	—	—	—	15,8	13,7
CrB	2050	—	24,2	—	20,1	12,3
Cr_3B_4	2150	—	—	—	20,5	10,8
CrB_2	2200	98,2	29,3	41,6	31,8	10,5
Mo_2B	2140	106,6	—	—	—	—
MoB	2350	68,1	—	—	—	—
Mo_2B_5	2100	209,0	—	—	26,8	8,6
W_2B	2770	100,3	—	—	—	—
α-WB	2400	71,1	—	—	—	—
W_2B_5	2300	146,3	118,3	—	28,4	—
ThB_4	2500	250,8	—	—	—	6,9
ThB_6	2150	292,6	—	—	44,8	7,8
UB_2	2390	—	—	—	—	8,5
UB_4	2500	—	—	—	—	—
SiB_4	1269*	—	—	—	9,6	5,8
SiB_6	1864*	—	—	—	9,5	5,1

* Temperaturi de descompunere

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La micșorarea conținutului de azot din aceste nitruri, are loc o redistribuire a densității electronice între legăturile Me—N și Me—Me, conducînd la o modificare a caracterului legăturii de la predominant covalent spre predominant metalic. Ca urmare, stabilitatea termodinamică a acestor nitruri este maximă la compoziția stoechiometrică și scade o dată cu micșorarea conținutului de azot.

La nitrurile metalelor subgrupei Va, probabilitatea formării stării d^5 pentru electronii de valență ai metalului este foarte mare și, comparativ cu nitrurile de Ti, Zr și Hf, electronii sînt localizați în proporție mai ridicată în legături Me—Me și în proporție mai scăzută în legături Me—N. Drept consecință a acestui fapt, nitrurile metalelor subgrupei Va au domeniul de omogenitate mai îngust, presiuni de vapori mai ridicate și temperaturi de topire mai joase. Evoluția în cadrul grupei a temperaturilor de topire este asemănătoare cu cea de la nitrurile subgrupei precedente, crescînd de la VN (2030°C) spre NbN (2050°C) și TaN (3090°C).

În tabelul II.9 sînt cuprinse principalele caracteristici termodinamice și termofizice ale nitrurilor mai importante.

Tabelul II.9

Caracteristicile termodinamice și termofizice ale nitrurilor refractare

Faza	Temperatura de topire °C	Căldura de formare $-\Delta H_{298}$ kJ/mol	Entropia standard S_{298} J/grd·mol	Căldura specifică Cp_{298} J/grd·mol	Conductivitatea termică λ_{298} W/m·grd	Coeficientul de dilatare termică α_{298} $10^{-6}\cdot grd^{-1}$
Be_3N_2	2200	463,96	50,24	69,52	—	—
Mg_3N_2	1325	461,80	87,92	100,72	—	—
BN	2970*	254,14	15,37	12,06	15,08	7,51
AlN	2450*	320,26	20,94	32,46	30,15	4,03
Si_3N_4	1900	751,75	96,30	99,42	4,61	2,5
ScN	2650	284,70	37,68	—	27,0	—
YN	2730	299,36	46,05	—	—	—
LaN	2580	299,36	62,53	48,46	—	9,0
TiN	2950	336,62	30,31	37,11	19,26	9,35
ZrN	2990	365,51	87,3	45,56	20,52	7,24
HfN	3300	369,44	54,85	—	—	6,90
VN	2030	251,21	37,26	38,03	11,31	8,1
NbN	2050	237,81	43,96	43,60	7,96	10,1
TaN	3090	247,02	51,08	40,62	8,58	3,6
CrN	1450*	118,07	75,36	50,17	11,89	2,3
Mo_2N	700*	69,50	33,49	37,61	17,88	4,5
W_2N	700*	72,01	—	—	—	—
ThN	2825	8,46	56,12	44,31	—	—
Th_3N_4	1500*	1297,91	178,78	165,17	—	—
UN	2850	286,80	75,36	47,87	8,38	10,1
PuN	2830	32,66	62,82	44,39	—	13,8

* Temperaturi de descompunere.

Siliciuri refractare. Stabilitatea termodinamică a siliciurilor este determinată de caracterul heterodesmic al legăturilor din acești compuși. Dacă pentru rigiditatea cristalelor răspund în primul rînd legăturile covalente, la valorile entalpiilor

de formare contribuie într-o măsură mai mare partea de legături ionice. Astfel, căldurile de formare atomice cresc în seriile $TiSi_2 \rightarrow Ti_5Si_3 \rightarrow TiSi$; $V_3Si \rightarrow V_5Si_3 \rightarrow VSi_2$ și $Cr_3Si \rightarrow CrSi \rightarrow CrSi_2 \rightarrow Cr_5Si_3$ simultan cu accentuarea caracterului ionic al compușilor. După cum s-a mai arătat, siliciul poate avea în siliciurile metalice rol de donor sau acceptor de electroni, în funcție de gradul de localizare a electronilor de valență la atomii partenerului. În seria Ti—V—Cr, tendința de localizare a electronilor metalici în configurații d^5 crește de la titan la crom, o dată cu îngreunarea transferului electronilor metalici spre atomii de siliciu. Astfel se explică deplasarea maximului de legături ionice în această serie spre compuși mai bogați în siliciu și creșterea implicită a căldurii atomice de formare.

În cazul cromului, cu un maxim de proporție statistică a configurațiilor d^5, partea de legătură ionică este foarte redusă, iar în cadrul sistemului Cr—Si toți compușii au călduri de formare atomice mici și foarte apropiate între ele.

Temperaturile de topire ale siliciurilor sînt determinate de asemenea de natura și tăria legăturilor interatomice. Luînd în considerare temperaturile de topire a siliciurilor metalelor perioadei a patra, se constată creșterea lor de la siliciurile de calciu spre siliciurile de scandiu, titan și vanadiu, apoi o scădere la siliciurile de crom și mangan și apoi o nouă creștere la siliciurile de fier. Această evoluție este mult asemănătoare cu cea a căldurilor de formare. Valorile absolute ale temperaturilor de topire sînt în cazul siliciurilor uneori mai mici decît cele ale metalelor pure, energia legăturilor Me—Si fiind mult inferioară față de energiile legăturilor Me—C și Me—B.

Creșterea temperaturilor de topire la trecerea de la siliciurile de calciu spre siliciurile de vanadiu este legată de mărirea gradului de localizare a electronilor de valență ai atomilor metalici și întărirea legăturilor Me—Me în această serie. În continuare însă, deși gradul de localizare a electronilor *d* continuă să urce, excitarea lor se îngreunează și se micșorează numărul electronilor capabili să participe la legăturile covalente Me—Si. Din acest motiv, temperaturile de topire ale siliciurilor de crom și mai ales de mangan sînt sensibil micșorate. Electronii *s* ai cromului și manganului nu participă la legături chimice în siliciurile acestor metale.

Apariția configurațiilor d^{10} la atomii fierului conduce la creșterea temperaturilor de topire a siliciurilor acestui metal, creștere ce se extinde și asupra siliciurilor de cobalt (mono- și disiliciuri), apoi valorile scad din nou, din cauza creșterii prea însemnate a proporției statistice a atomilor cu configurația electronică stabilă d^{10} la nichel.

Legitățile constatate la siliciurile metalelor perioadei a patra se semnalează și în cadrul perioadelor V și VI. Astfel, valoarea ridicată a căldurii de formare și cea relativ mică a temperaturii de topire la siliciurile de stronțiu sînt legate de caracterul ionic al legăturilor Sr—Si, deoarece electronii 5*s* ai stronțiului sînt slab legați și ușor transferați către atomii siliciului. Astfel se explică accentuarea naturii ionice a legăturilor și creșterea căldurilor de formare simultan cu scăderea temperaturilor de topire la trecerea de la siliciurile de calciu spre cele ale stronțiului. La o creștere în continuare a numărului cuantic principal, constituirea legăturilor chimice în siliciuri nu va mai avea loc exclusiv pe baza electronilor *s*, ci își vor face apariția și stările excitate $s \rightarrow d$, ducînd la o proporție oarecare de configurații electronice stabile d^5. Astfel, în cazul bariului, legăturile Ba—Si sînt mai puțin ionice și mai mult covalente decît cele Ca—Si și Sr—Si. În consecință, temperaturile de topire a siliciurilor de bariu vor fi sensibil crescute și căldurile de formare mai reduse decît la siliciurile de calciu și stronțiu.

În cazul metalelor tranziționale se resimte în mod pregnant creșterea stabilității configurațiilor electronice stabile d^5 și d^{10} o dată cu mărirea numărului cuantic principal. Această creștere conduce la întărirea legăturilor interatomice la care

Caracteristicile termodinamice și termofizice ale siliciurilor refractare

Faza	Temperatura de topire °C	Căldura de formare $-\Delta H_{298}$ kJ/mol	Entropia standard S_{298} J/grd · mol	Căldura specifică Cp_{298} J/grd · mol	Conductivitatea termică λ_{298} W/m · grd	Coeficientul de dilatare termică α_{293} 10^{-6}grd^{-1}
0	1	2	3	4	5	6
Ca_2Si	910	209,5	209,5	—	—	—
$CaSi$	1245	150,7	62,8	—	—	—
$CaSi_2$	1020	221,0	92,1	—	—	—
Sr_2Si	1010	—	—	—	—	—
$SrSi$	1060	472,2	—	—	—	—
$SrSi_2$	1180	617,0	—	—	—	—
$BaSi$	—	759,8	—	—	—	—
$BaSi_2$	1850	1671	—	—	37,0	8,4
Sc_5Si_3	1760	—	—	—	—	10,0
$ScSi$	1500	—	—	—	—	9,3
Y_5Si_3	1850	—	—	—	—	8,0
YSi	1840	134,8	—	—	—	7,4
$LaSi$	1540	125,6	—	—	—	8,3
$LaSi_2$	1520	184,2	—	—	—	7,8
Ti_3Si	1170	—	—	—	—	—
Ti_5Si_3	2120	615,3	—	140,0	—	11,0
$TiSi$	1570	164,1	—	27,8	—	8,8
$TiSi_2$	1540	179,6	—	53,9	—	12,5
Zr_2Si	2110	339,1	—	—	—	—
Zr_5Si_3	2250	904,2	—	—	8,7	—
$ZrSi$	2150	259,5	—	—	—	—
$ZrSi_2$	1520	127,7	—	—	15,6	8,6
V_3Si	2030	113	—	83,0	13,0	8,0
V_5Si_3	2150	392	—	241,2	11,4	9,5
VSi_2	1680	314	—	97,1	11,9	11,2
Nb_4Si	2580	—	—	—	—	—
Nb_3Si	1945	—	—	—	—	—
Nb_5Si_3	2400	264	—	—	—	—
$NbSi_2$	1950	126	—	—	—	8,4

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.10 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6
$Ta_{4,5}Si$	2510	149,8	—	—	—	—
Ta_2Si	2460	126,4	—	—	—	—
Ta_5Si_3	2500	301,4	—	—	—	8,0
$TaSi_2$	2200	100,5	—	33,8	—	9,5
Cr_3Si	1710	183,2	—	105,6	—	10,5
Cr_5Si_3	1650	324	—	255,6	—	16,0
$CrSi$	1545	77,9	—	55,1	—	11,3
$CrSi_2$	1460	119	—	73,0	—	10,7
Mo_3Si	2025	102,6	—	104,6	39,8	3,4
Mo_5Si_3	2180	284,6	—	222,1	21,8	4,3
$MoSi_2$	2020	54,4	102,6	72,1	48,5	8,25
W_5Si_3	2320	193,4	—	—	—	—
WSi_2	2160	93,8	—	—	46,6	6,25
Th_3Si_2	1850	—	—	—	—	—
$ThSi$	1900	—	—	—	—	—
Th_3Si_5	1750	—	—	—	—	—
$ThSi_2$	1600	175,5	—	—	—	—
U_3Si	1665	—	—	—	16,7	16
U_3Si_2	1600	34,1	—	—	—	—
USi	1600	39,8	—	—	—	—
USi_2	1700	43,5	—	—	—	57
Mn_3Si	1075	137	—	89,8	14,0	18,1
Mn_5Si_3	1297	231,1	—	654	6,7	32,2
$MnSi$	1275	97,1	59,0	98,1	9,4	16,3
$MnSi_{1,73}$	1175	—	—	49,4	8,5	9,3
Fe_3Si	1314	76,8	—	97,4	26,0	12,5
Fe_2Si	1248	—	—	—	—	—
Fe_5Si_3	1195	159,1	—	202,8	—	11,9
$FeSi$	1443	88,4	50,0	49,1	10,1	12,7
$FeSi_2$	1243	81,6	—	65,8	—	6,7
Co_2Si	1332	115,5	—	79,0	—	—
$CoSi$	1460	92,7	46,9	44,7	39,6	11,1
$CoSi_2$	1326	103,0	—	73,9	15,1	9,15
Ni_3Si	1165	148,6	—	—	18,2	9,0
Ni_2Si	1318	140,2	—	71,9	—	11,5
$NiSi$	992	85,8	—	46,0	—	7,7
$NiSi_2$	972	86,7	—	—	10,3	—

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

participă atomii metalici și în primul rînd a legăturilor chimice Me—Me. În concordanță cu aceasta, temperaturile de topire ale siliciurilor echiatomice ale metalelor 5*d* sînt mai ridicate decît cele ale metalelor 4*d*, iar cele din urmă mai mari decît ale siliciurilor metalelor 3*d*.

Creșterea conținutului siliciurilor în componentă metalică conduce la o înmulțire a numărului legăturilor Me—Me și micșorarea numărului legăturilor Si—Si. Totodată are loc întărirea legăturilor Me—Me și simplificarea elementelor structurale din atomi de siliciu prin modificarea tipului de hibridizare a electronilor de valență *sp* ai siliciului. Contribuția legăturilor Si—Si la energia de rețea a siliciurilor fiind mai mică decît cea a legăturilor Me—Me și Me—Si, creșterea conținutului în metal va conduce deci la creșterea temperaturilor de topire în seria compozițiilor $MeSi_2 \rightarrow MeSi \rightarrow Me_5Si_3$. Totuși, la creșterea în continuare a conținutului în metal pînă la Me_2Si și Me_3Si, temperaturile de topire se vor micșora din nou cu puțin, din cauza gradului foarte ridicat de localizare a electronilor de valență în legăturile Me—Me și a slăbirii legăturilor Me—Si.

În tabelul II.10 sînt cuprinse principalele caracteristici termodinamice și termofizice ale siliciurilor mai importante.

13.2. Stabilitatea chimică a compușilor refractari neoxidici

Carburi refractare. În privința stabilității chimice, carburile se pot împărți în două grupe, și anume: carburi care se descompun și carburi care nu se descompun prin reacție cu apa.

Printre cele care se descompun prin reacție spontană cu apa se numără atît carburile metalelor din grupele I și II ale Sistemului periodic, cît și carbura de aluminiu, carburile pămînturilor rare și carburile actinidelor. Carburile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt de fapt acetiluri, provenite prin substituția hidrogenului din acetilenă cu atomi metalici, iar în contact cu apa și acizii minerali diluați se descompun cu degajare de acetilenă. O comportare deosebită se constată la carburile de beriliu (Be_2C) și aluminiu (Al_4C_3), care prin reacția cu apă se descompun cu degajare de metan, precum și la carbura de magneziu, care se descompune prin reacția cu apa degajînd metilacetilenă (propină).

Carburile pămînturilor rare și a actinidelor în reacția cu apă se descompun cu degajarea unui amestec de hidrocarburi. În cazul carburilor pămînturilor rare de tip Me_3C, produsele gazoase constau din metan și hidrogen. Produșii de descompunere ai fazelor Me_3C_2 și MeC_2 sînt acetilena și hidrogenul; pentru La_2C_3 cantitatea de hidrogen eliberată este mai mare decît la descompunerea LaC_2.

În tabelul II.11 sînt redate compozițiile produșilor gazoși care iau naștere la descompunerea cu apa a dicarburilor pămînturilor rare și a actinidelor.

Analizînd datele din tabel se observă că dintre dicarburile pămînturilor rare, cele de lantan și gadoliniu degajă maximul de hidrogen și minimul de acetilenă în reacția cu apa, ceea ce se explică prin prezența configurațiilor stabile $4f^0$ și $4f^7$ la aceste două metale. În general, slăbirea legăturilor Me—C la aceste carburi duce la creșterea proporției de acetilenă degajată prin reacția cu apa.

Printre carburile care nu se descompun în contact cu apa se numără cele ale metalelor tranziționale, ale borului și siliciului.

Carburile metalelor tranziționale se caracterizează printr-o stabilitate chimică ridicată și nu se descompun sub acțiunea majorității acizilor minerali, nici a amestecurilor acestora și nici a soluțiilor alcaline (tab. II.12). Într-un număr de cazuri, stabilitatea chimică a carburilor metalelor din subgrupa Va este mai mare decît cea a carburilor metalelor din subgrupele IVa și VIa. Acest fapt se poate explica prin aceea că în carburile metalelor din subgrupa Va, în particular a niobiului și

Tabelul II.11

Compoziția produșilor gazoși la descompunerea cu apă a carburilor unor lantanide și actinide

Faza	Conținutul, %						
	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_3H_4	C_2H_6	C_3H_6 și omologii
YC_2	5,03	15,6	58,6	10,98	8,04	—	—
LaC_2	15,6	—	53,0	11,2	20,2	—	—
CeC_2	13,4	—	68,0	5,91	8,81	0,96	5,55
PrC_2	6,79	—	78,16	8,18	10,68	0,75	1,22
NdC_2	12,61	—	67,82	7,61	8,41	1,79	1,28
SmC_2	5,1	—	71,1	7,9	12,2	1,28	2,32
GdC_2	17,6	—	52,8	14,8	13,3	—	—
ThC_2	59,6	3,1	15,0	2,8	10,7	—	8,8
ThC	9,3	86,4	—	0,75	—	1,2	2,35

Tabelul II.12

Stabilitatea chimică a carburilor metalelor din subgrupele IVa și Va

Mediul de atac	Reziduul insolubil, %					
	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
NH_4F, soluție 5%	99,8	76,4	76,9	—	92,0	90,3
H_2O_2, 30%	10,0	97,2	99,6	5,3	0,0	83,7
$(NH_4)_2S_2O_8$, 25%	82,2	36,5	0,0	32,5	88,5	91,2
H_2O_2 + acid citric	1,2	95,0	97,6	62,7	0,0	57,0
H_2O_2 + acid oxalic	0,0	0,0	0,0	59,2	0,0	—
H_2O_2 + soluție NH_4F	5,3	0,0	0,0	30,0	0,0	3,5
$(NH_4)_2S_2O_8$ + soluție NH_4F	79,8	0,7	0,0	80,2	80,0	63,3
HCl + soluție $(NH_4)_2S_2O_8$	50,2	44,6	0,0	60,0	97,2	98,4
HCl + H_2O_2	43,8	45,5	2,9	78,6	—	99,1
HCl + soluție Br_2 saturată	15,5	8,5	1,1	45,6	87,5	97,7
H_2SO_4(1 : 4) + soluție $(NH_4)_2S_2O_8$	70,3	4,3	0,0	15,6	64,0	97,7
H_2SO_4(1 : 1) + soluție $(NH_4)_2S_2O_8$	45,3	2,2	0,0	—	21,8	—
H_2SO_4(1 : 4) + H_2O_2, 30%	9,2	0,75	0,0	15,4	13,2	—

tantalului, atomii metalici și cei de carbon posedă o proporție statistică foarte ridicată de configurații electronice stabile și o proporție statistică redusă de electroni nelocalizați, cea din urmă fiind responsabilă în principal pentru tendința compușilor de a se descompune prin transfer de electroni cu reactivii amintiți. Deci, carburile metalelor subgrupei IVa, caracterizate printr-o proporție statistică ridicată de electroni nelocalizați vor avea în mod uzual o stabilitate chimică mai scăzută decît cele ale metalelor subgrupei Va.

Același lucru este valabil și pentru carburile unor metale din subgrupa VIa, de exemplu carburile de molibden și wolfram, la care proporția statistică de configurații electronice stabile d^5 ale atomilor metalici scade pe seama transferului unei

BCU CLUJ - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

părți din electronii localizați către atomii de carbon. În același timp are loc o creștere a concentrației electronilor liberi și astfel a posibilității de transfer a acestora spre atomii reactivilor de atac.

Carburile de crom au stabilitatea chimică crescută din cauza faptului că grupările de atomi de crom și carbon în structura acestor carburi prezintă o proporție statistică ridicată de configurații electronice stabile, iar concentrația electronilor liberi între aceste grupări este redusă. Deci posibilitatea transferului acestor electroni către atomii unui reactant este mai redusă și carburile de crom sînt greu de descompus.

Stabilitatea chimică cea mai ridicată o prezintă carburile de bor și de siliciu, care nu sînt descompuse de acizii minerali, inclusiv de către amestecul de acid azotic și fluorhidric, amestec ce dizolvă toate carburile metalelor tranziționale (cu excepția celor de crom). Această stabilitate chimică remarcabilă a B_4C și SiC trebuie atribuită legăturilor covalente puternice între atomii de carbon și cei de bor sau siliciu și prezenței unei concentrații foarte scăzute de electroni nelocalizați.

Stabilitatea la oxidare cu oxigenul din aer este o caracteristică de importanță deosebită sub raportul aplicațiilor tehnice ale carburilor refractare. Dacă la temperatura obișnuită, carburile sînt perfect stabile față de oxigen, o dată cu creșterea temperaturii atacul chimic se intensifică, ducînd la distrugerea completă a unor eșantioane, prin transformare treptată în oxid metalic solid (uneori volatil la temperaturi mai înalte) și oxid de carbon gazos. Temperaturile de oxidare intensă a carburilor refractare sînt situate cu mult sub temperaturile lor de topire, iar performanțele lor ca materiale rezistente și dure la temperaturi ridicate nu se pot valorifica decît sub vid sau în atmosferă protectoare.

Capacitatea de protecție a unei pelicule superficiale formată prin oxidare depinde, alături de temperatura de topire a oxidului, de compactitatea, impermeabilitatea și aderența stratului superficial. O mărime folosită pentru a caracteriza capacitatea protectoare a peliculelor oxidice pe compușii refractari neoxidici este indicele Pilling-Bedworth:

$$r = \frac{M_1 \cdot \rho_2}{M_2 \cdot \rho_1}$$

unde M_1 și M_2 sînt masele moleculare ale oxidului, respectiv ale carburii și ρ_1, ρ_2 densitățile corespunzătoare.

La $r < 1$ stratul format este necompact, ceea ce duce la o oxidare continuă și la o lege liniară pentru viteza de oxidare. La $r > 1$ se formează un strat de oxidare protector care întîrzie accesul oxigenului la stratul inferior și duce la o lege parabolică pentru viteza de oxidare. La valori foarte mari pentru r, stratul de oxidare va fi supus unor tensiuni interne însemnate, care duc la fisurare și pierderea capacității protectoare a peliculei oxidice. Prin urmare, capacitatea cea mai bună de protecție o au straturile la care valoarea indicelui Pilling-Bedworth nu depășește cu mult unitatea.

În tabelul II.13 sînt cuprinse valorile indicilor Pilling-Bedworth și temperaturile de oxidare intensă a carburilor mai importante.

Din datele tabelului se observă că stabilitatea la oxidare este mai ridicată la carburile metalelor din subgrupa IVa decît la cele ale subgrupei Va și VIa. De asemeni, se remarcă stabilitatea mărită a carburilor de crom, bor și siliciu.

Explicația pentru stabilitatea mai ridicată la oxidare a carburilor metalelor subgrupei IVa este oferită de mecanismul procesului chimic și de înrudirile structurale între reactanții și produșii de reacție. În cazul carburilor de titan, zirconiu și hafniu, la limita dintre solidul refractar și stratul oxidat se formează un strat

pseudomorf, alcătuit dintr-o soluție solidă de oxid inferior în carbura refractară (de ex. TiC—TiO). Acest strat este o continuare a rețelei carburii și se caracterizează prin tensiuni cauzate de diferența dintre parametrii de rețea a compusului refractar și a oxidului. După o trecere prin valori critice, tensiunile dispar și oxidul

Tabelul II.13

Temperaturile de oxidare intensă și valorile indicelui Pilling-Bedworth la carburi mai importante

Compusul	Temperatura de oxidare intensă °C	Indicele Pilling-Bedworth
TiC	1100—1200	1,53
ZrC	1100—1200	1,43
HfC	1100—1200	—
VC	800—900	—
NbC	900—1000	2,22
TaC	900—1000	1,91
Cr_3C_2	1100—1200	—
Mo_2C	500—800	3,56
WC	500—800	2,72
B_4C	800—1000	—
SiC	1000—1200	—

ajunge la forma obișnuită cu parametrii reticulari și densitatea dată. Procesul de formare și de creștere a stratului pseudomorf întîrzie procesul de oxidare a carburii.

În cazul carburilor de vanadiu, niobiu și tantal se formează de asemeni oxizi inferiori, însă mai greu. Ca urmare a neizomorfismului și a diferenței între parametrii de rețea ai carburilor și ai oxizilor inferiori, straturile pseudomorfe sînt instabile, ceea ce provoacă o viteză mai mare de oxidare.

La oxidarea carburilor de Mo și W practic nu se formează oxizi inferiori și nu ia naștere stratul pseudomorf. Astfel, stabilitatea la oxidare este scăzută, fapt accentuat și de volatilitatea ridicată a oxizilor acestor metale, care duce la o afinare suplimentară a stratului superficial de oxidare.

Stabilitatea mai ridicată a carburilor de crom se explică atît prin existența elementelor structurale din atomi de crom și carbon, cît și prin formarea oxidului la valența inferioară, avînd parametrii apropiați de cei ai carburii și fiind capabil de a da naștere la un strat intermediar pseudomorf.

De importanță pentru aplicațiile tehnice ale carburilor refractare este și udarea lor de către topiturile metalice. Unghiurile de udare variază atît în funcție de natura metalului, cît și de temperatura și mediul gazos. Numeroase cercetări, vizînd obținerea unor piese din carburi refractare prin cimentare cu topituri metalice, au condus la date experimentale privind capacitatea de udare a carburilor de către metalele topite (tabelul II.14).

Se remarcă în mod deosebit udabilitatea fazei WC de către topitura cobaltului metalic.

Boruri refractare. La oxidarea borurilor, în afara oxizilor metalici corespunzători se formează și anhidrida borică B_2O_3, iar procesul global de oxidare poate fi exprimat prin ecuația:

$$MeB_n + \frac{1}{2}\left(m + \frac{3}{2}n\right)O_2 = MeO_m + \frac{n}{2}B_2O_3$$

Udabilitatea carburilor refractare de către topiturile metalelor

Faza	Topitura	Temperatura °C	Unghiul de udare grade	Atmosfera
TiC	Ag	980	108	vid
TiC	Cu	1100—1300	108—70	vid
TiC	Pb	400—1000	152—90	argon
TiC	Pb	650	120	vid
TiC	Pb+ 0,3%Ni	660	98	vid
TiC	Bi	300—600	138—122	vid
TiC	Zn	600	120	vid
TiC	Al	700	118	argon
TiC	Fe	1550	39	hidrogen
TiC	Fe	1550	36	heliu
TiC	Fe	1550	41	vid
TiC	Co	1500	36	hidrogen
TiC	Co	1500	39	heliu
TiC	Co	1500	5	vid
TiC	Ni	1450	17	hidrogen
TiC	Ni	1450	32	heliu
TiC	Ni	1450	30	vid
TiC	Ni	1500	0	argon
ZrC	Cu	1100	135	argon
ZrC	Cu	1100—1500	140—118	vid
ZrC	Cu+ 0,25% Ni	1200	54	vid
VC	Na	200—400	158—90	argon
VC	Cu	1090—1200	54—39	argon
TaC	Cu	1100—1250	75—36	vid
WC	Cu	1100	30	argon
WC	Cu	1100	20	vid
WC	Sn	500—1300	120—30	argon
WC	Bi	700—1100	140—52	argon
WC	Co	1500	0	argon
WC	Co	1500	0	hidrogen
UC	Cu	1100—1260	113—69	vid
UC	Cu + 6% Ni	1100—1330	93—45	vid
UC	Bi	300—700	140—93	vid
UC	Na	240—400	165—141	argon
B_4C	Zn	540—620	121—119	vid
B_4C	Cu	995—1090	130—17	vid
B_4C	Al	600—670	118—117	vid
B_4C	Pb	225—395	121—114	vid
B_4C	Fe	1780	reacție	heliu
B_4C	Co	1780	90	heliu

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

La majoritatea metalelor, solubilitatea oxizilor lor în B_2O_3 este mică. De aceea în cazul borurilor nu trebuie să ne așteptăm la formarea și la o influență serioasă a straturilor pseudomorfe intermediare. Totuși, au loc încă două procese care determină viteza de oxidare, caracterul structurii stratului de oxidare precum și capacitatea lui de protecție;

— evaporarea anhidridei borice, aceasta avînd volatilitatea ridicată;

— formarea boraților.

Primul proces duce la o alură complexă a curbelor de oxidare a borurilor. Acestea se construiesc la temperaturi date și exprimă variația raportului dintre creșterea în greutate a unor epruvete datorită formării oxizilor metalici și a B_2O_3, și pierderea în greutate a epruvetelor prin volatilizare parțială a B_2O_3. La temperaturi relativ joase, rolul cel mai însemnat îl are evaporarea anhidridei borice, iar la temperaturi de 1100—1300°C, într-o serie de cazuri începe să predomine procesul de formare a boraților, sau mai precis a piroboraților metalici greu fuzibili, care întăresc capacitatea de protecție a stratului de oxidare.

Această situație, împreună cu valorile mici ale indicelui Pilling-Bedworth, determină o stabilitate la oxidare relativ ridicată a unor boruri, care de multe ori întrece rezistența la oxidare a carburilor sau nitrurilor corespunzătoare.

Volatilitatea anhidridei borice compromite aprecierea stabilității borurilor la oxidare prin caracteristica de creșterea greutății g/cm², aceasta înlocuindu-se prin grosimea stratului de oxidare. La folosirea acestei caracteristici se obțin date mai sigure asupra oxidării borurilor compacte și a aliajelor lor (tab. II.15).

Tabelul II.15

Adîncimea corodării prin oxidare la 1000°C a unor boruri și sisteme de boruri

Borură, sistem % mol	Timpul de oxidare ore	Adîncimea mm	Borură, sistem % mol	Timpul de oxidare ore	Adîncimea mm
TiB_2	0,8	0,10	30—70	150	0,68
TiB_2	9,3	0,28	20—80	150	1,5
TiB_2	19	0,37	10—90	150	1,7
TiB_2	40	0,52	TiB_2—W_2B_5		
TiB_2	82,5	0,62	90—10	150	0,19
TiB_2	102	0,59	80—20	150	0,23
TiB_2	147	0,58	60—40	150	0,29
TiB_2	170	0,61	50—50	150	0,23
ZrB_2	170	0,54	40—60	150	0,29
CrB_2	40	0,38	20—80	150	0,39
W_2B_5	19	0,48	ZrB_2—CrB_2		
TiB_2—CrB_2			90—10	150	0,45
90—10	150	0,94	80—20	150	0,76
80—20	150	0,63	70—30	150	0,56
60—40	150	0,26	60—40	150	0,57
50—50	150	0,32	50—50	150	0,60
40—60	150	0,54	40—60	150	0,45

Pentru mărirea rezistenței la oxidare a borurilor se recomandă aliarea lor cu siliciu sau siliciuri. Se știe că siliciurile metalelor ai căror oxizi sînt relativ volatili (V, W, Mo), se acoperă la oxidare cu un strat sticlos de SiO_2, care apără siliciura de oxidare ulterioară în timpul încălzirii. Această capacitate de protecție a stratului de SiO_2 se menține pînă la temperatura de trecerea lui în stare lichidă, cînd sub

acțiunea forțelor tensiunii superficiale începe să se adune în picături, pierzîndu-și proprietatea protectoare.

La adăugarea siliciurilor la boruri pot exista și diferite cazuri de interacțiuni între ele, dar în toate condițiile refractaritatea produselor obținute este determinată în primul rînd de capacitatea siliciurii adăugate de a pierde prin evaporare oxidul volatil și de a forma un strat de SiO_2 suficient de gros pentru acoperirea perfectă a întregii suprafețe a materialului. Cazul cel mai favorabil este formarea unei soluții solide limitate a siliciurii în borură, care la recristalizare separă o mare parte din siliciură sub formă de fază liberă, sau soluție solidă de concentrație mică în boruri sau alți componenți. Mai complicate sînt procesele care duc la protecția împotriva oxidării a compușilor ternari sau polinari de boruri și siliciuri, care pot avea rezistență la oxidare mai bună decît siliciurile unare.

În anumite condiții favorabile la oxidarea maselor neoxidice pe bază de boruri și siliciuri se formează un strat superficial de sticlă borosilicatică, mai refractară și mai puțin înclinată spre fisurare decît stratul de SiO_2 care se formează la oxidarea separată a siliciurilor. Pentru obținerea unor imagini mai precise asupra proceselor care au loc la oxidarea compozițiilor complexe pe bază de boruri și siliciuri, este necesară evident o cunoaștere a diagramelor de stare a sistemelor corespunzătoare.

Numeroase cercetări au avut ca obiect stabilitatea borurilor la atacul diverșilor agenți chimici: acizi, baze, soluții de acizi și baze, carbon, azot, metale topite. Analiza datelor oferite de aceste studii a condus la concluzii fundamentale cu privire la corelația dintre stabilitatea chimică a borurilor și compoziția lor. Astfel, stabilitatea borurilor aceluiași metal se mărește pe măsura trecerii spre faze mai bogate în bor. Această variație este determinată de întărirea legăturilor B—B din elementele structurale complexe din atomi de bor, prezente în boruri. Cele mai concludente informații privind dependența stabilității chimice a borurilor de structura lor, le-au oferit studiile reacțiilor de hidroliză a compușilor sub atacul acizilor, cînd se distrug legăturile B—B și iau naștere borohidruri (borani). Acest mod specific de descompunere hidrolitică a borurilor însoțită de degajarea boranilor este o caracteristică a majorității borurilor refractare. La diborurile de importanță tehnică, stabilitatea hidrolitică crește în seria $TiB_2 \rightarrow ZrB_2 \rightarrow CrB_2$.

La dezagregarea diborurii de crom în acid clorhidric se degajă 1—2% borohidruri, în cazul diborurii de titan se formează diboran și tetraboran. Se presupune că produsul primar al hidrolizei borurilor este primul termen al seriei borohidrurilor, BH_3. În funcție de viteza reacției de hidroliză și formare a borohidrurii, aceasta din urmă atinge un grad de polimerizare care depinde și de factori catalitici, de cantitatea de borohidrură degajată, de condițiile de lucru. Alături de B_2H_6 și B_4H_{10}, la hidroliza borurilor iau naștere în proporție neînsemnată și borohidruri lichide și solide.

În prezența apei, borohidrurile degajate prin reacția de hidroliză acidă se combină instantaneu cu apa, dînd naștere la acid boric. Deci la studiile privind stabilitatea hidrolitică a borurilor în soluții apoase nu se va observa apariția boranilor.

La reacția cu acidul sulfuric a borurilor ia naștere hidrogen sulfurat și SO_2 în cantități care sînt dependente și de viteza procesului de dezagregare. Formarea hidrogenului sulfurat și a dioxidului de sulf se explică de asemeni prin prezența inițială printre produșii de hidroliză a borurilor, a unor cantități de borohidruri care reduc o parte din acidul sulfuric.

În prezența apei, descompunerea diborurilor metalelor din subgrupele IVa—Va de către acidul clorhidric sau acidul sulfuric, evoluează conform următoarelor reacții chimice globale:

$$TiB_2 + 3HCl + 4H_2O \rightarrow TiCl_3 + 2HBO_2 + 4{,}5H_2$$

$$ZrB_2 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow ZrOCl_2 + 2HBO_2 + 5H_2$$

$$HfB_2 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow HfOCl_2 + 2HBO_2 + 5H_2$$

$$VB_2 + 3HCl + 4H_2O \rightarrow VCl_3 + 2HBO_2 + 4{,}5H_2$$

$$TiB_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + HBO_2 + SO_4 + H_2S + H_2$$

$$ZrB_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow ZrOSO_4 + HBO_2 + SO_2 + H_2S + H_2$$

$$HfB_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HfOSO_4 + HBO_2 + SO_2 + H_2S + H_2$$

$$VB_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow V_2(SO_4)_3 + HBO_2 + SO_2 + H_2S + H_2$$

$$NbB_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow Nb_2(SO_4)_3 + HBO_2 + SO_2 + H_2S + H_2$$

Diborurile metalelor tranziționale din grupa IVa, în special cele de zirconiu și hafniu, sînt mai puțin stabile la atacul soluțiilor acide decît diborurile metalelor grupei Va. În cadrul grupei IVa, stabilitatea scade de la TiB_2 spre HfB_2. La diborurile metalelor grupei Va se constată o creștere a stabilității chimice o dată cu creșterea numărului de ordine.

Stabilitatea borurilor de contact cu topiturile metalelor și a aliajelor este cu totul deosebită, fapt ce a găsit numeroase aplicații tehnice. Din boruri refractare se confecționează creuzete, conducte, robinete, pompe și alte piese folosite la manipularea topiturilor metalice agresive.

Studii sistematice privind udabilitatea borurilor de către topiturile metalice au avut ca obiect borurile refractare ale metalelor grupelor Va—VIa și topiturile metalelor din grupa fierului precum și cele ale metalelor din grupele Ib—Vb (tab. II.16).

Rezultatele prezentate pun în evidență caracterul specific al udării borurilor metalelor grupelor IVa—VIa de către topiturile metalice. Deosebirile constatate sînt determinate de configurațiile electronice, de structurile și tăria legăturilor chimice din fazele aflate în contact.

Nitruri refractare. La temperaturi joase, nitrurile refractare se caracterizează prin stabilitate termodinamică mai ridicată decît carburile corespunzătoare, însă energiile libere de formare a oxizilor sînt sensibil mai mici. Astfel nitrurile se distrug rapid la o încălzire în aer sau oxigen prin formarea compușilor mai stabili, deci a oxizilor metalici. Evident că atît stabilitatea termodinamică a nitrurilor, a oxizilor și a azotului se micșorează la creșterea temperaturii, cît și valoarea energiei libere pentru reacția de combinare a nitrurilor cu oxigenul. În tabelul II.17 se indică presiunea de echilibru a N_2 sau NO în funcție de temperatură, la reacția nitrurilor cu oxigenul.

Valorile presiunilor de N_2 sau NO calculate nu țin seama de capacitatea protectoare a stratului de oxid format pe eșantioane compacte de nitruri. Întrucît la oxidarea nitrurilor, în condițiile degajării continue a produșilor gazoși, peliculele oxidice se distrug rapid, influența lor este neînsemnată, iar presiunile de N_2 și NO determinate experimental sînt foarte apropiate de cele calculate. Temperaturile de oxidare intensă a nitrurilor sînt cu 200—400 grade mai joase, decît cele ale carburilor corespunzătoare, cu excepția nitrurii de siliciu, care începe să se oxideze cu viteză mare abia la 1300—1400 °C, deci la temperaturi mai ridicate decît carbura de siliciu (1000—1200 °C).

Tabelul II. 16

Udabilitatea borurilor refractare de către topiturile metalice

Borura	Topitura	Temperatura °C	Unghiul de udare, grade		Lucrul molar de adeziune kJ/mol
			în vid	în argon	
0	1	2.	3	4	5
TiB_2	Cu	1100—1300	—	143—124	31,6
ZrB_2	Cu	1100—1300	—	135—132	24,5
NbB_2	Cu	1100—1300	—	109—95	49—104
CrB_2	Cu	1100—1300	—	26—15	131,9
Mo_2B_5	Cu	1000	—	0	—
W_2B_5	Cu	1000—1200	—	104—93	92,1
TiB_2	Ga	800	115	—	21,7
ZrB_2	Ga	800	117	—	21,3
NbB_2	Ga	200—500	109—101	—	31,5
CrB_2	Ga	200—500	128—123	—	15,9
TiB_2	Si	1500	—	15	88,7
W_2B_5	Si	1500	—	22	118,0
ZrB_2	Ge	1000	—	102	25,9
HfB_2	Ge	1000—1100	141—140	—	8,4
NbB_2	Ge	1000	60	—	49,4
NbB_2	Ge	1000	—	66	46,9
CrB_2	Ge	1000—1200	—	126—23	57,3
Mo_2B_5	Ge	1000	28	—	62,8
Mo_2B_5	Ge	1000	—	28	62,9
W_2B_5	Ge	1000—1200	—	128	22,7
TiB_2	Sn	250	—	114	17,2
ZrB_2	Sn	250—600	—	101	21,8
NbB_2	Sn	250—600	—	102	23,9
CrB_2	Sn	250—600	—	100	22,6
Mo_2B_5	Sn	250—500	—	100—92	25,5
W_2B_5	Sn	250—800	—	100—92	26,0
TiB_2	Pb	350—800	—	106	18,2
NbB_2	Pb	350—800	—	125	11,2

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II. 16 (continuare)

0	1	2	3	4	5
CrB_2	Pb	350—800	—	124	10,5
NbB_2	Bi	320	—	141	13,8
W_2B_5	Bi	320	—	128	11,3
TiB_2	Al	900—1250	140—38	—	14,1—57,8
ZrB_2	Al	900—1250	106—60	—	42,3
HfB_2	Al	900—1250	134—60	—	17,5—97,1
NbB_2	Al	900—1250	125—0	—	21,6
TaB_2	Al	900—1250	138—0	—	14,1
CrB_2	Al	900—1250	107—0	—	32,2—93,7
Mo_2B_5	Al	900—1250	134—0	—	15,5—100,5
TiB_2	Fe	1550—1670	62	92	138,1
ZrB_2	Fe	1550	72	102	129,3
HfB_2	Fe	1550	100	98	85,8
VB_2	Fe	1400	17	—	180,4
NbB_2	Fe	1450	0	31—0	188,4
TaB_2	Fe	1500	0	0	188,4
CrB_2	Fe	1540	30	—	160,7
Mo_2B_5	Fe	1540	0	—	310,2
W_2B_5	Fe	1550	0	0	251,6
TiB_2	Ni	1480—1600	20	72	170,8
ZrB_2	Ni	1480—1600	65	78	133,1
HfB_2	Ni	1480—1600	99	99	83,7
VB_2	Ni	1450	0	0	181,7
NbB_2	Ni	1450	—	24	132,7
CrB_2	Ni	1450	20	21	160,7
Mo_2B_5	Ni	1450	4	—	243,2
TiB_2	Co	1500—1600	20	64	167,4
ZrB_2	Co	1500—1600	63	81	145,2
CrB_2	Co	1500	15	28	171,6
Mo_2B_5	Co	1500	—	22	310,6
W_2B_5	Co	1600	19	94	251,0
VB_2	Co	1500	0	0	—
NbB_2	Co	1500	0	0	—
TaB_2	Co	1500	0	0	—

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.17

Presiunea de echilibru a N_2 sau NO la reacțiile de oxidare a unor nitruri refractare, în funcție de temperatură: $\log p = a + \frac{b}{T}$

Reacția	a	$b \cdot 10^{-3}$
$2ZrN + 2O_2 = 2ZrO_2 + N_2$	5,0	79
$2TiN + 2O_2 = 2TiO_2 + N_2$	11,5	66
$3TiN + 5/3\,O_2 = Ti_3O_5 + 3/2\,N_2$	7,5	54
$2TiN + 3/2\,O_2 = Ti_2O_3 + N_2$	6,5	48
$2TiN + O_2 = 2TiO + N_2$	1,0	22
$ZrN + 3/2\,O_2 = ZrO_2 + NO$	5,0	35
$TiN + 3/2\,O_2 = TiO_2 + NO$	3,0	2,0
$TiN + O_2 = TiO + NO$	1,5	28
$TiN + 5/4\,O_2 = 1/2\,Ti_2O_3 + NO$	3,0	22
$TiN + 4/3\,O_2 = 1/3\,Ti_3O_5 + NO$	0,0	7
$2VN + 5/2\,O_2 = V_2O_5 + N_2$	14,5	64
$2VN + 2O_2 = V_2O_4 + N_2$	8,5	56
$2VN + 3/2\,O_2 = V_2O_3 + N_2$	1,0	26
$1/2\,Si_3N_4 + 3/2\,O_2 = 3/2\,SiO_2 + N_2$	5,5	5
$2BN + 3/2\,O_2 = B_2O_3 + N_2$	2,0	38,5
$2VN + O_2 = 2VO + N_2$	5,2	54
$1/4\,Si_3N_4 + 5/4\,O_2 = 3/4\,SiO_2 + NO$	5,0	46,3
$VN + 7/4\,O_2 = 1/2\,V_2O_5 + NO$	6,1	27
$VN + 3/2\,O_2 = 1/2\,V_2O_4 + NO$	5,0	24,5
$VN + 5/4\,O_2 = 1/2\,V_2O_3 + NO$	2,7	20,5
$VN + O_2 = VO + NO$	5,0	8

Stabilitatea nitrurilor la încălzirea sub vid este factorul care, alături de temperatura lor de topire, limitează posibilitățile de întrebuințare a acestor compuși refractari în diverse scopuri tehnice.

Valorile absolute ridicate ale entropiilor de formare a nitrurilor determină o scădere rapidă a energiei libere de formare o dată cu ridicarea temperaturii. Ca urmare a acestei micșorări a stabilității termodinamice la temperaturi înalte, nitrurile se caracterizează prin valori relativ ridicate ale presiunii azotului rezultat prin disociere. În tabelul II.18 sînt cuprinse constantele din ecuația care redă dependența de temperatură a presiunii parțiale a azotului la disocierea unor nitruri.

Calculînd pentru cîteva temperaturi din domeniul 500—2000 K valorile presiunilor parțiale, se constată că cele mai stabile mononitruri sînt cele de titan și zirconiu, ele fiind practic singurele nitruri metalice capabile de a fi întrebuințate la temperaturi peste 1500 K sub vid. Pînă la 2000 K, toate nitrurile metalice ating presiuni parțiale ale azotului mai mari decît 0,1 Pa și prin urmare se descompun rapid în condiții de vid.

De interes este și stabilitatea chimică a nitrurilor refractare în contact cu carbonul. Întrucît la temperaturi înalte stabilitatea termodinamică a nitrurilor este mult mai mică decît cea a carburilor corespunzătoare, nitrurile vor reacționa la încălzire cu carbonul, luînd naștere carburi sau carbonitruri, o dată cu degajarea azotului gazos. Cele mai stabile nitruri în contact cu carbonul sînt cele de aluminiu (AlN) și toriu (Th_3N_4). Astfel, nitrura de toriu poate fi întrebuințată în mediu reducător în contact cu carbonul, pînă la temperatura de 2500 K și mai sus. O stabilitate ceva mai redusă față de carbon prezintă carburile de vanadiu, uraniu și zirconiu, urmînd apoi cele de siliciu, niobiu și titan. În afara nitrurii de toriu, toate

nitrurile refractare încep să reacționeze cu carbonul la aproximativ 1500 K. O instabilitate deosebită față de carbon manifestă nitrurile metalelor grupei VIa. Stabilitatea lor scade în ordinea CrN, Mo_2N, Mg_5N_2, Cr_2N. Mononitrura de crom este deci mai stabilă decît nitrura inferioară, Cr_2N.

Tabelul II.18

Valorile constantelor din ecuația dependenței de temperatură a presiunii parțiale a azotului $\log p = a + \frac{b}{T}$ la disocierea sub vid a nitrurilor refractare

Reacția	a	$b \cdot 10^{-3}$
$Be_3N_2 \rightleftarrows 3Be + N_2$	10	30,4
$Mg_3N_2 \rightleftarrows 3Mg + N_2$	11	24,4
$2LaN \rightleftarrows 2La + N_2$	10,6	30,8
$2TiN \rightleftarrows 2Ti + N_2$	9,2	34,9
$2ZrN \rightleftarrows 2Zr + N_2$	10	38,4
$2VN \rightleftarrows 2V + N_2$	9,2	26
$2NbN \leftrightarrows 2Nb + N_2$	8	24,4
$2TaN \leftrightarrows 2Ta + N_2$	7,6	25
$2Cr_2N \leftrightarrows 4Cr + N_2$	5,8	10,4
$2CrN \rightleftarrows 2Cr + N_2$	10	12,8
$2Mo_2N \leftrightarrows 4Mo + N_2$	7,4	10
$2AlN \rightleftarrows 2Al + N_2$	9,6	34
$2BN \rightleftarrows 2B + N_2$	12,8	8,28
$1/2\ Th_3N_4 \rightleftarrows 3/2\ Th + N_2$	9,8	34,4
$2UN \rightleftarrows 2U + N_2$	10,8	30,4

Siliciuri refractare. Particularitatea în comportarea siliciurilor metalice față de mediile oxidante este determinată de capacitatea lor de a forma pelicule superficiale de SiO_2, care la temperaturi mai înalte pot deveni fluide (sticlă), astupînd porii și fisurile stratului de oxidare polifazic sau pot forma combinații (silicați) între oxidul metalic și cel de siliciu, care îngreunează difuzia oxigenului spre metalul în adîncime.

Siliciurile metalelor alcaline reacționează ușor cu oxigenul, uneori la temperaturi relativ joase. Astfel, Li_4Si se oxidează complet la o încălzire în aer pînă la 100 °C, siliciurile de Na, K, Rb, Cs fiind mai stabile în aer uscat, dar dezagregîndu-se ușor în prezența umidității, luînd naștere hidroxidul metalic și H_2SiO_3. Instabilitatea siliciurilor alcaline crește în aceste condiții de la Na spre Cs.

Asemănător cu siliciurile metalelor alcaline se comportă și siliciurile metalelor alcalino-pămîntoase, reacționînd rapid cu aerul umed. Stabilitatea lor în aerul umed crește de la siliciurile inferioare spre siliciurile mai bogate în siliciu. Față de aerul uscat, stabilitatea siliciurilor metalelor alcalino-pămîntoase este mai ridicată și prezintă o creștere de la Mg spre Ba. Astfel siliciura de calciu se oxidează intens începînd cu temperatura de 700 °C, în timp ce $BaSi_2$ manifestă stabilitate la oxidare pînă la 1300 °C.

Trecînd la siliciurile de scandiu și de metale rare se semnalează o creștere apreciabilă a stabilității la oxidare. Siliciurile pămînturilor rare au temperatura începutului de oxidare la 500 °C, dar o oxidare mai intensă nu are loc decît la temperaturi peste 1000 °C, fapt ce indică formarea unui strat protector de SiO_2 care îngreunează difuzia oxigenului în adîncime. Cea mai bună stabilitate la oxidare, în cadrul acestui

grup de siliciuri, întîlnim la monosiliciura de scandiu, stabilă la acțiunea oxigenului pînă la 1000 °C. Cea mai redusă stabilitate manifestă siliciurile de ytriu și ceriu, ele începînd să se oxideze la 300 °C, cu excepția disiliciurii de ceriu $CeSi_2$, care rezistă pînă la 600 °C.

Pentru toate siliciurile bogate în siliciu este caracteristică formarea straturilor oxidice compacte, stabile într-un interval larg de temperaturi. În funcție de mărimea energiilor de activare la temperaturile respective, stratul va fi compus dintr-un amestec de SiO_2 și oxid metalic sau din silicații corespunzători. Și în cazul siliciurilor metalelor rare, stabilitatea la oxidare crește o dată cu creșterea conținutului în siliciu, adică la îmbogățirea în siliciu a motivului cristalin din structura siliciurilor.

Un interes deosebit s-a acordat studiului oxidabilității siliciurilor metalelor tranziționale din grupele IVa—VIa ale sistemului periodic. Interacțiunea acestor siliciuri cu oxigenul din aer constă într-o dizolvare inițială a oxigenului în stratul superficial de siliciură, urmată de formarea unor faze de compoziție variabilă în timp și în final de constituirea unui strat de oxidare polifazic, compus din oxidul corespunzător al metalului, siliciură inferioară, diverse forme polimorfe ale dioxidului de siliciu și din silicați. Vitrifierea stratului la temperaturi mai ridicate determină micșorarea vitezei de oxidare la creșterea temperaturii prin reducerea porozității peliculei protectoare.

În cazul disiliciurilor de titan, vanadiu și ale metalelor din grupa VIa, stabilitatea ridicată la oxidare în intervalul de temperatură 500—1600 °C este condiționată cu predilecție de evoluția reacțiilor de formare a siliciurilor inferioare. Formarea SiO_2 micșorează sensibil viteza difuziei oxigenului, fapt ce determină apariția oxizilor nestoechiometrici de titan (în cazul $TiSi_2$), elimină posibilitatea formării fazei ușor fuzibile V_2O_5 și determină formarea $VO_{1,8}$ (la oxidarea VSi_2), a oxizilor nestoechiometrici Mo_4O_{11} și $W_{18}O_{49}$ puțini volatili (la oxidarea $MoSi_2$ și WSi_2). Totodată iau naștere oxizii inferiori de siliciu, suboxidul SiO și oxidul nestoechiometric Si_2O_3.

La oxidarea siliciurilor metalelor grupei IVa prin interacții în stratul de oxidare între oxizii metalici și dioxidul de siliciu iau naștere și combinații ca $ZrSiO_4$ și $HfSiO_4$ și altele, sub influența activării dioxidului de siliciu la temperaturile de transformare polimorfă a acestuia.

Oxidarea siliciurilor metalelor grupei Va ($NbSi_2$, $TaSi_2$) este însoțită de transformarea nemijlocită α-cuarț → α-tridimit, iar oxizii vanadiului au rol de mineralizator pentru transformarea α-cuarț→α-cristobalit. Procesul de oxidare se caracterizează prin dezvoltarea unor cristale aciculare de SiO_2.

În intervalul de temperatură 500—1200 °C, stabilitatea la oxidare a siliciurilor metalelor tranziționale din grupele IV—VI scade în seria:

$$CrSi_2 \rightarrow MoSi_2 \rightarrow VSi_2 \rightarrow TiSi_2 \rightarrow WSi_2 \rightarrow ZrSi_2 \rightarrow HfSi_2 \rightarrow NbSi_2 \rightarrow TaSi_2.$$

În intervalul 1200—1600 °C scăderea stabilității la oxidare urmează șirul:

$$MoSi_2 \rightarrow TiSi_2 \rightarrow VSi_2 \rightarrow WSi_2 \rightarrow CrSi_2 \rightarrow ZrSi_2 \rightarrow HfSi_2 \rightarrow NbSi_2 \rightarrow TaSi_2.$$

Temperaturile începutului de oxidare intensă a siliciurilor sînt pentru $MoSi_2$, $TiSi_2$, VSi_2: 1600 °C; WSi_2: 1400 °C; $CrSi_2$: 1100 °C; $ZrSi_2$ și $HfSi_2$: 900°C, pentru $NbSi_2$, $TaSi_2$: 800—900 °C.

Stabilitatea la oxidare relativ mai redusă a $MoSi_2$ în intervalul 500—1200 °C este cauzată probabil de formarea oxidului volatil MoO_3, care duce la afînarea stratului protector de SiO_2. La temperaturi mai ridicate, în urma vitrifierii stratului de oxidare și a îngreunării accesului oxigenului, ia naștere oxidul nestoechiometric amintit, avînd volatilitate mai redusă.

Oxidarea mai rapidă a $MoSi_2$ și a altor siliciuri la presiuni reduse este de fapt surprinzătoare, deoarece ar fi de așteptat o oxidare mai lentă o dată cu rarefierea aerului. Însă la presiuni sub 5 torr ale oxigenului se formează monoxidul de siliciu, SiO, care se evaporă rapid la temperaturi ridicate și presiune joasă. Stratul protector de SiO_2 nu reușește să se formeze suficient de repede și astfel oxidarea nu poate fi oprită.

S-a studiat și comportarea $MoSi_2$ sub vid înaintat și temperaturi înalte, 1600—2000 °C. S-a observat că la 1600 °C începe reacția: $MoSi_2 \rightarrow Mo_5Si_3 + Si$ la suprafața epruvetelor, iar la 1900 °C ia naștere topitura eutectică Mo_5Si_3—$MoSi_2$. La temperaturi peste 1900 °C se evaporă intens siliciul și se formează noi cantități de Mo_5Si_3, care se topește la rîndul său la 2085 °C.

Stabilitatea siliciurilor față de diferiți agenți chimici variază în limite largi, în dependență de natura partenerului metalic și a conținutului în siliciu a compușilor.

Siliciurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase hidrolizează energic în contact cu apa, cu excepția Mg_2Si. Siliciurile metalelor rare hidrolizează lent, iar stabilitatea lor față de apă crește în ordinea compozițiilor: $Me_5Si_3 \rightarrow MeSi \rightarrow MeSi_2$. Siliciurile metalelor tranziționale și ale actinidelor nu reacționează cu apa.

Studii privind stabilitatea siliciurilor de titan, zirconiu și crom la atacul unor acizi puri și a unor amestecuri de acizi și alte medii agresive au condus la rezultatele prezentate în tabelul II.19.

Tabelul II.19

Stabilitatea chimică a unor siliciuri refractare

Mediu	Concentrația %	Temperatura °C	Reziduu insolubil, %						
			Ti_5Si_3	TiSi	Zr_5Si_3	ZrSi	Cr_5Si_3	CrSi	$CrSi_2$
H_2SO_4	98	280	96,6	97,8	65,5	96	100	95,6	100—98
H_2SO_4	20	120	88,5	92,6	61,4	62,8	99	98,5	94—99
HNO_3	65	120	97,0	97,1	93,2	97,4	98,4	—	95—98
HNO_3	33	110	93,0	97,5	84,3	93,0	98,7	97,2	100—99
HCl	36	115	91,0	95,1	74,7	90,3	66,4	97,2	87—97
HCl	18	20	—	—	—	—	95,1	98,6	90—97
$HCl + HNO_3$	36; 65	115	89,5	98,7	64,0	84,0	91,6	97,4	95—98
$HCl + H_2SO_4$	36; 20	135	97,9	96,0	63,1	64,5	95,4	97,5	—
$HCl + H_3PO_4$	36; 28	130	87,7	94,5	64,5	68,5	—	—	—
$H_3PO_4 + HNO_3$	88; 20	126	90,0	96,8	94,3	95,8	—	—	—
H_3PO_4	100	276	0	0	0	0	—	—	—
H_3PO_4	85	160	86,4	—	16,5	18,3	96	43,9	—
H_3PO_4	29	120	87,2	96,0	82,9	84,5	96	99,9	—
HF	48	20	0	0	0	0	0	0	—
$(NH_4)_2S_2O_8$	25	108	95,8	96,5	78,2	82,2	—	—	—
H_2O_2	30	110	95,5	100	99,9	98,1	—	—	—
$H_2O_2 + H_2SO_4$	30; 20	108	78,8	84,0	69,2	74,3	—	—	—
$H_2C_2O_4$	6	125	87,6	91,2	89,9	90,4	—	—	—
$Br_2 + H_2O$	sat.	100	100	98,7	98,7	99,2	—	—	—
$NH_4F + H_2O_2$	10; 30	20	40	15	1,5	8	—	—	—

Se constată că aceste siliciuri sînt rezistente la atacul majorității acizilor, cu excepția soluției de HF și a acidului fosforic anhidru.

Interacția cu HCl poate fi redată prin ecuația:

$$Me_xSi_y + 3xHCl + mH_2O \rightarrow xMeCl_3 + yH_2SiO_3 + nH_2$$

Un rol important la interacția siliciurilor metalelor tranziționale cu soluțiile acide o are concentrația acestora din urmă. Astfel, sub acțiunea acidului sulfuric

diluat, solubilitatea siliciurilor de titan, zirconiu și crom este mai ridicată decît în contact cu H_2SO_4 98%. Alți factori care intervin sînt temperatura și durata atacului. Dizolvarea siliciurilor în acidul fosforic are loc conform ecuației:

$$Me_xSi_y + H_3PO_4 \rightarrow xMe(H_2PO_4)_3 + ySiO(PO_3)_2 + nH_2 + mH_2O.$$

Metafosfatul de siliciu, $SiO(PO_3)_2$, este solubil în apă.

Siliciurile metalelor grupei VIa (cu excepția $CrSi_2$) se dizolvă în acid fosforic cu formarea heteropoliacizilor de molibden sau wolfram și a metafosfatului de siliciu solubil.

În general, solubilitatea siliciurilor de titan, zirconiu și crom în H_2SO_4, HCl și HNO_3 se reduce la trecerea de la siliciurile inferioare spre cele superioare, deci în seria:

$$Me_2Si \rightarrow Me_5Si_3 \rightarrow MeSi \rightarrow MeSi_2.$$

Această constatare admite ipoteza că legăturile chimice cele mai slabe din siliciuri sînt legăturile Me—Me, care predomină la siliciurile inferioare (Me_3Si, Me_2Si). Îmbogățirea motivului cristalin în atomi de siliciu contribuie la întărirea legăturilor Me—Si și Si—Si, răspunzătoare pentru stabilitatea chimică a compușilor. În cadrul grupelor, stabilitatea chimică a siliciurilor scade o dată cu creșterea numărului de ordine al metalului.

CAPITOLUL 14. Echilibre termice în sisteme refractare neoxidice

14.1. Sisteme binare metal-carbon

Sistemul titan-carbon. În conformitate cu diagrama de faze din figura II.9, în sistem există o singură carbură, TiC_{1-x}, cu un larg domeniu de omogenitate (37—50% at. C). Existența carburilor Ti_2C și TiC_2 nu a fost confirmată. Carbonul se di-

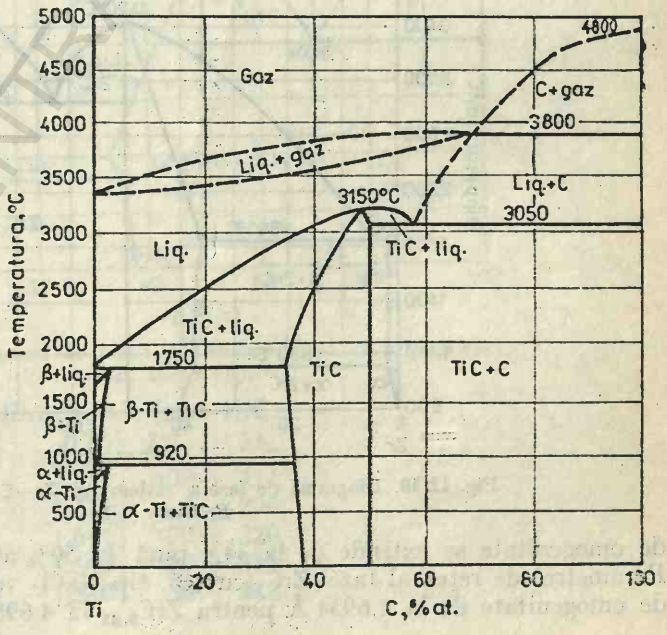


Fig. II.9. Diagrama de faze a sistemului Ti—C (H. Cadoff, P. Nielsen [4]).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zolvă în proporție redusă în α-Ti și în β-Ti, urcînd temperatura de transformare $\alpha \rightleftarrows \beta$ a titanului de la 882 la 920°C. La 920 °C are loc transformarea peritectică $\beta + TiC \rightleftarrows \alpha$. La această temperatură solubilitatea carbonului în α-titan este maximă și scade cu micșorarea temperaturii. Solubilitatea carbonului în β-titan este maximă la 1750 °C și se reduce de asemeni la scăderea temperaturii. TiC se topește congruent la 3150 °C. Parametrul reticular al fazei TiC (cubică, tip NaCl) variază între 4,30 și 4,33 Å în funcție de compoziție:

$TiC_{0,5}$ . . .	4,299 Å
$TiC_{0,6}$ . . .	4,312 Å
$TiC_{0,7}$ . . .	4,322 Å
$TiC_{0,8}$ . . .	4,325 Å
$TiC_{0,9}$ . . .	4,329 Å

Pentru TiC de compoziție stoechiometrică, parametrul este $a_0 = 4,33$ Å. Liniile principale de difracție RX ale fazei TiC:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,51	80	111
2,179	100	200
1,535	50	220
1,311	30	311
1,255	10	222

Sistemul zirconiu-carbon. Diagrama de faze a sistemului, prezentată în figura II.10, pune în evidență existența unei singure carburi, ZrC_{1-x}, al cărei domeniu

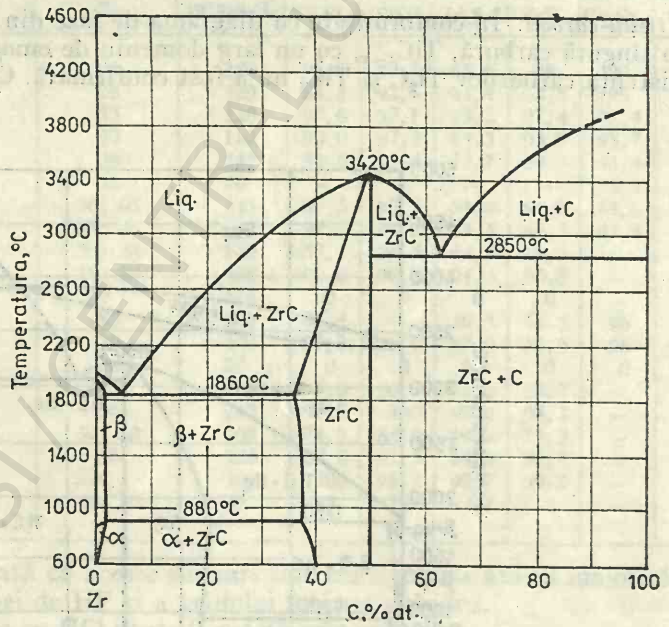


Fig. II.10. Diagrama de faze a sistemului Zr—C (F. Benesovsky, E. Rudy [1]).

de omogenitate se extinde de la 34,4 pînă la 50% at. carbon ($ZrC_{0,62}$—$ZrC_{1,00}$). Parametrul de rețea al fazei ZrC (cubică, tip NaCl) variază în cadrul domeniului de omogenitate de la 4,6934 Å pentru $ZrC_{0,62}$ la 4,6983 Å la $ZrC_{1,00}$. Carbura de

zirconiu formează cu carbonul un eutectic la 65% at. C cu temperatura de 2850°C. Solubilitatea carbonului în α-Zr și în β-Zr este redusă, atingînd valori maxime la 880°C pentru α-Zr (temperatura de transformare $\alpha \rightleftarrows \beta$) și la 1860°C (temperatura de topire a β-Zr).

Principalele linii de difracție RX ale fazei ZrC:

d(Å)	I/I_1	khl
2,70	100	111
2,34	75	200
1,65	50	220
1,41	40	311
1,35	15	222

Sistemul hafniu-carbon. Diagrama de faze a sistemului (fig. II.11) este asemănătoare cu cea pentru Zr—C. Solubilitatea carbonului în hafniu este sub 1% at. Domeniul de omogenitate al carburii HfC_{1-x} se extinde de la 37% pînă la 50% at. carbon. Parametrul reticular al fazei (cubică, tip NaCl) crește liniar cu conținutul de carbon. Valorile indicate pentru compusul steochiometric sînt situate între 4,614 și 4,639 Å. Temperatura de topire a compusului HfC este de 3890 ± 50°C, temperatura eutecticului cu carbonul de circa 3000°C (la 70% at. C).

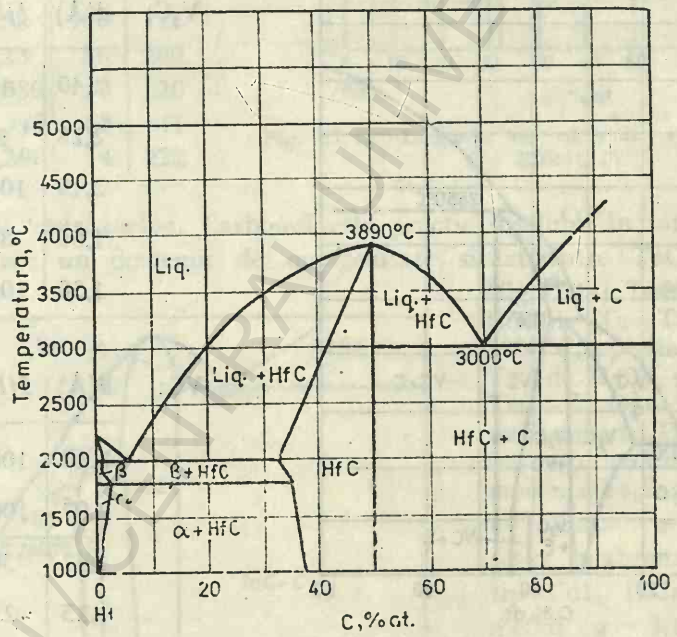


Fig. II.11. Diagrama de faze a sistemului Hf—C (F. Benesovsky, E. Rudy [1]).

Principalele linii de difracție ale fazei HfC:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,68	100	111
2,321	0	200
1,641	70	220
1,399	80	311
1,340	30	222

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

Sistemul vanadiu-carbon. În acest sistem există 2 faze binare: V_2C și VC. Solubilitatea carbonului este practic nulă sub temperatura de 1000°C și atinge un maxim la 1630°C. Faza V_2C_{1-x} are un domeniu de omogenitate situat între $VC_{0,47}$ și $VC_{0,50}$ (la 1100°C). Limita superioară a domeniului de omogenitate pentru faza VC_{1-x} este $VC_{0,88}$, limita inferioară atingînd $VC_{0,74}$ la 1000°C, $VC_{0,69}$ la 1800°C, și $VC_{0,60}$ la 2165°C.

Diagrama de faze (fig. II.12) prezintă un eutectic la 1630°C, între $VC_{0,09}$ și $VC_{0,33}$ un peritectic la 2165°C, între $VC_{0,56}$ și $VC_{0,60}$, și un peritectic la 2165°C între $VC_{0,85}$ și $VC_{1,2}$. După unii autori, monocarbura formează un eutectic cu carbonul cu temperatura de topire 2170°C.

Faza V_2C are rețeaua hexagonală de tip Mo_2C ($P6_3mmc$), cu parametrii $a = 2{,}904$ și $c = 4{,}579$ Å. S-a semnalat și existența unei faze β—V_2C cu structură rombică ($Pbcn$), stabilizată cu adaosuri de Fe sau Mo, avînd parametrii $a = 2{,}903$; $b = 5{,}014$ și $c = 4{,}966$ Å.

Faza VC_{1-x} este cubică, tip NaCl ($Fm3m$), cu parametrul fundamental situat între 4,142 ($VC_{0,69}$) și 4,159 Å ($VC_{0,88}$).

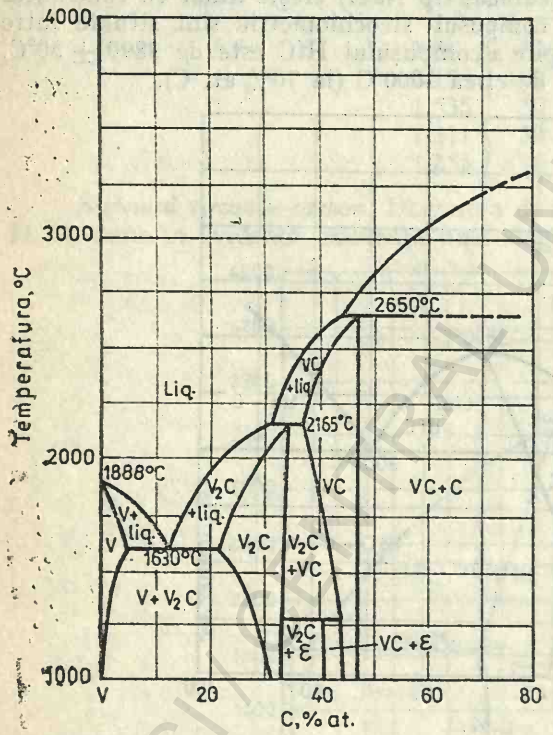


Fig. II.12. Diagrama de faze a sistemului V—C (E. K. Stroms și R. I. McNeal [36]).

Principalele linii de difracție RX ale fazelor V_2C și VC:

V_2C:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,40	40	110
	2,28	40	002
	2,19	100	101
	1,69	80	102
	1,30	100	103

VC:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,40	100	111
	2,07	100	200
	1,47	50	220
	1,25	25	311
	1,20	10	222

Sistemul niobiu-carbon. În acest sistem s-au identificat de asemeni două faze binare: Nb_2C, omogenă între $NbC_{0,35}$ și $NbC_{0,50}$, și NbC, omogenă între $NbC_{0,72}$ și $NbC_{1,00}$ (fig. II.13).

Temperatura eutecticului între Nb și Nb_2C este de 2335°C, a eutecticului NbC—C de 3300°C și a peritecticului între Nb_2C și NbC de 3090°C. Solubilitatea carbonului în Nb este la 2000°C de 2% at. (faza α).

Faza Nb_2C are structura hexagonală, tip Mo_2C ($P6_3mmc$), cu parametrii reticulari $a = 3{,}122$ Å și $c = 4{,}942$ Å. Există și o fază β-NbC, stabilizată de adaosuri metalice (Fe, Mo), avînd o rețea rombică ($Pbcn$), cu $a = 3{,}135$; $b = 3{,}382$ și $c = 4{,}966$ Å. Faza NbC este cubică, tip NaCl ($Fm3m$), cu parametrul $a = 4{,}469$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor Nb_2C și NbC:

Nb_2C:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,676	40	100
	2,455	60	002
	2,330	100	101
	1,820	60	102
	1,552	80	110

NbC:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,58	100	111
	2,23	80	200
	1,580	50	220
	1,348	65	311
	1,290	14	222

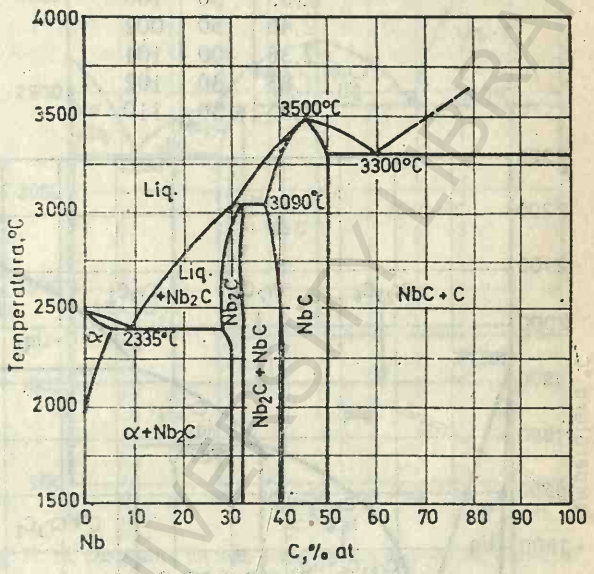


Fig. II.13. Diagrama de faze a sistemului Nb—C (P. Elliott, [10]).

Sistemul tantal-carbon. Carbonul este practic insolubil în tantalul metalic. Faza Ta_2C are un domeniu de omogenitate situat între $TaC_{0,38}$ și $TaC_{1,0}$ (fig. II.14). Temperatura eutecticului Ta—Ta_2C este de 2800 °C, a peritecticului Ta_2C—TaC de 3240°C și a eutecticului TaC—C de 3650°C. După unii autori, Ta_2C apare sub forma a două modificații polimorfe, α-Ta_2C și β-Ta_2C.

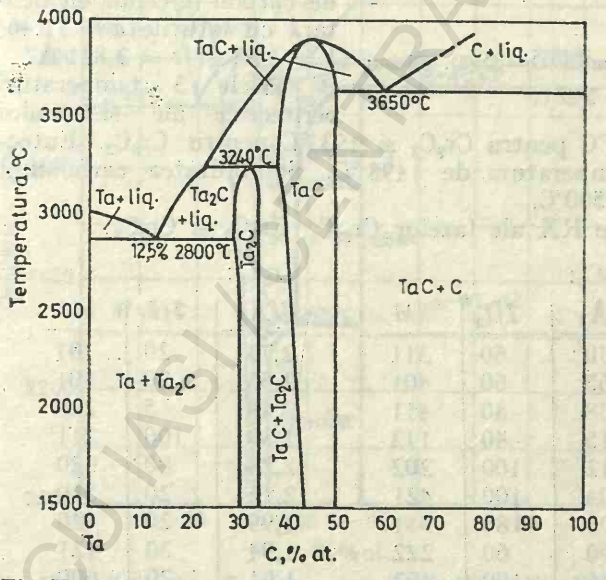


Fig. II.14. Diagrama de faze a sistemului Ta—C (F. E. Ellinger [8]).

Faza α-Ta_2C are o rețea hexagonală densă, de tip CdI_2 ($P\bar{3}ml$), cu parametrii $a = 3{,}103$ Å și $c = 4{,}938$ Å. Faza TaC are structură cubică, tip NaCl ($Fm3m$), cu $a = 4{,}457$ Å pentru compoziția $TaC_{1,00}$. La compoziția $TaC_{0,58}$ parametrul reticular este de 4,4420 Å, la $TaC_{0,80}$ de 4,4444 Å și la $TaC_{0,90}$ de 4,4455 Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor α-Ta_2C și TaC:

α-Ta_2C: d(Å)	I/I_1	hkl	TaC: d(Å)	I/I_1	hkl
2,63	30	100	2,57	100	111
2,46	50	002	2,23	90	220
2,36	100	101	1,575	75	220
1,83	30	102	1,345	55	311
1,55	30	110	1,285	30	222

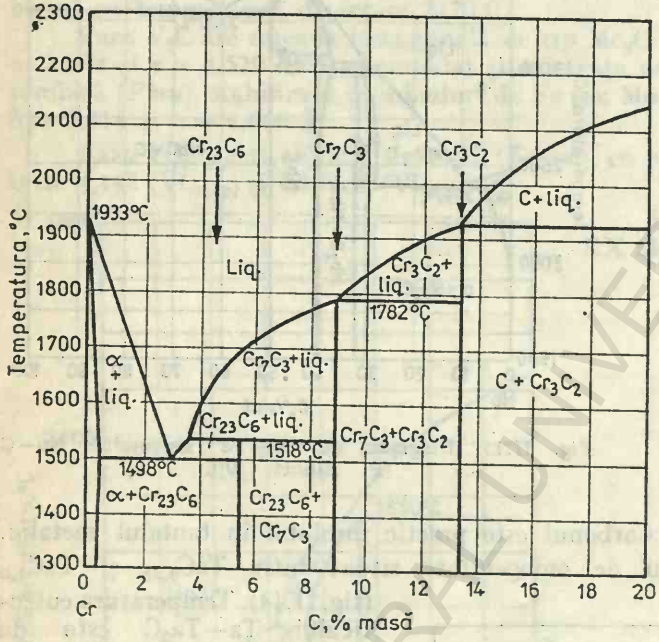


Fig. II.15. Diagrama de faze a sistemului Cr—C (D. Bloom, N. Grant [2]).

Sistemul crom-carbon. În conformitate cu diagrama de faze din figura II.15, în acest sistem există 3 faze binare: $Cr_{23}C_6$ (5,33% masă C), Cr_7C_3 (9,0% C) și Cr_3C_2 (13,33% C). Faza $Cr_{23}C_6$ are o rețea cubică (*Fm3m*), cu 92 atomi de crom și 24 atomi de carbon în celula elementară, parametrul fundamental fiind $a = 10{,}638$ Å. Faza Cr_7C_3 are rețeaua hexagonală ($P6_3mc$), având în celula elementară 56 atomi de crom și 24 atomi de carbon și parametrii $a = 13{,}93$ Å și $c = 4{,}523$ Å. Faza Cr_3C_2 este de structură rombică (*Pbnm*), conținând 12 atomi de crom și 8 atomi de carbon în celula elementară cu laturile $a = 11{,}46$; $b = 5{,}52$ și $c = 2{,}821$ Å.

Cele 3 temperaturi peritectice ale sistemului sînt: 1518°C pentru $Cr_{23}C_6$, 1782°C pentru Cr_7C_3 și 1933°C pentru Cr_3C_2. Eutecticul între α-Cr și $Cr_{23}C_6$ are temperatura de 1498 °C. Solubilitatea carbonului în crom atinge 0,32% masă la 1500°C.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 și Cr_3C_2:

$Cr_{23}C_6$: d(Å)	I/I_1	hkl	Cr_7C_3: d(Å)	I/I_1	hkl	Cr_3C_2: d(Å)	I/I_1	hkl
3,20	5	311	2,70	60	311	2,73	20	101
3,08	5	222	2,65	60	401	2,53	20	401
2,66	30	400	2,38	80	411	2,49	5	220
2,37	50	420	2,15	40	112	2,30	100	211
2,17	50	422	2,12	100	202	2,23	80	320
2,05	100	511	2,04	100	421	2,11	20	510
1,88	50	440	1,96	80	511	1,99	20	420
1,80	50	531	1,90	60	222	1,94	30	121
1,78	40	600	1,86	100	402	1,91	20	600
1,61	30	622	1,85	80	601	1,89	20	411

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sistemul molibden-carbon. Solubilitatea carbonului în molibden este mică, atingînd la 1500—2000°C abia 0,09% at. C. Faza Mo_2C se topește incongruent la 2400°C și există ca fază unică în domeniul de 30—35% at. carbon (fig. II.16).

Faza MoC este stabilă numai la temperaturi peste 1300 °C; la temperaturi mai joase ea se descompune în Mo_2C și grafit. Eutecticul MoC—C se situează la 2400°C.

Faza Mo_2C are o rețea hexagonală ($P6_3mmc$), cu parametrii $a = 2{,}994$ Å și $c = 4{,}722$ Å. Monocarbura de molibden este de asemeni hexagonală ($P6_3mmc$), avînd laturile celulei elementare $a = 3{,}01$ Å și $c = 14{,}61$ Å. S-a semnalat și existența unei carburi Mo_2C rombice, avînd parametrii reticulari $a = 4{,}724$, $b = 6{,}004$ și $c = 5{,}199$ Å (grupul spațial: $Pbcn$).

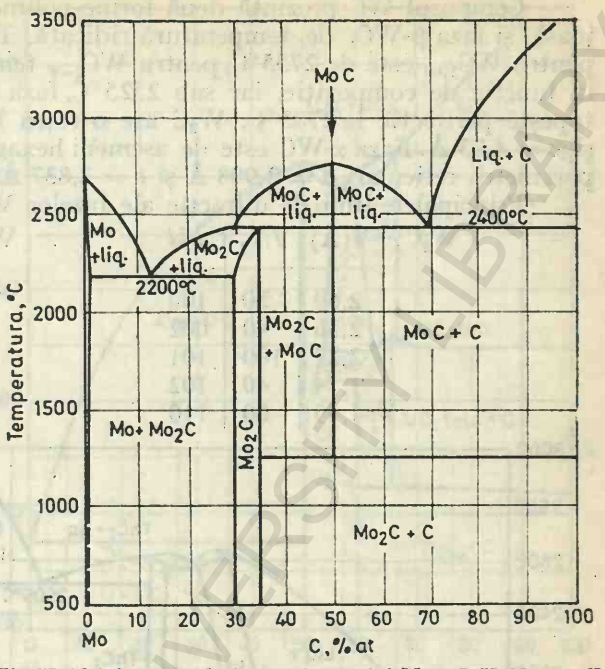


Fig. II.16. Diagrama de faze a sistemului Mo—C (H. Nowotny [20]).

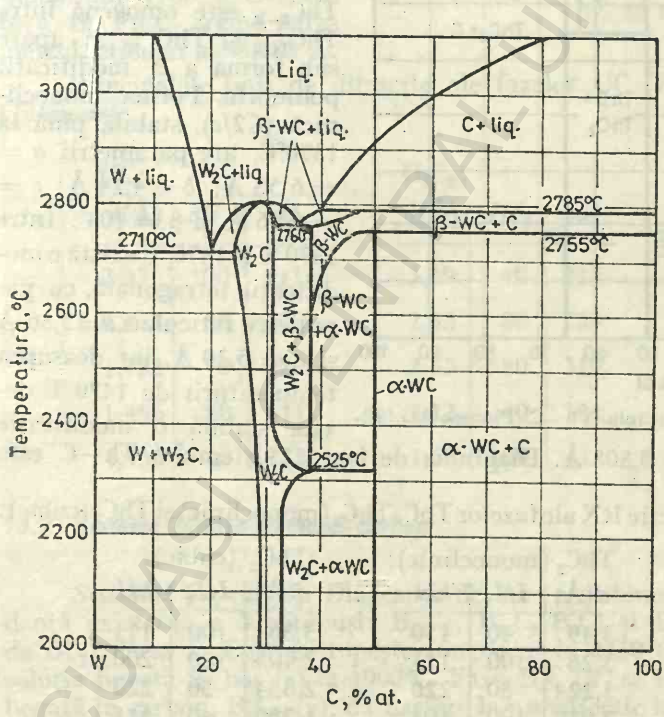


Fig. II.17. Diagrama de faze a sistemului W—C (R. V. Sara [32]).

Principalele linii de difracție RX ale fazelor Mo_2C (hexagonal) și MoC:

Mo_2C:			MoC:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
2,60	20	100	2,56	50	101
2,37	30	002	2,442	100	102
2,28	100	101	2,122	80	104
1,750	16	102	1,941	40	105
1,502	12	110	1,631	30	107

Sistemul wolfram-carbon. Solubilitatea carbonului în wolfram este practic nulă. Faza W_2C are domeniul de omogenitate variabil în funcție de temperatură: la 2000 °C se situează între $WC_{0,29}$ și $WC_{0,33}$, iar la 2710°C între $WC_{0,25}$ și $WC_{0,33}$. Între W și W_2C există un eutectic la 2710 °C (fig. II.17), iar între W_2C și β-WC un alt eutectic la 2760 °C.

Compusul WC prezintă două forme polimorfe, faza α-WC, de temperatură joasă, și faza β-WC, de temperatură ridicată. Temperatura de transformare $\alpha \rightleftarrows \beta$ pentru $WC_{1,00}$ este de 2755 °C, pentru WC_{1-x} temperatura de transformare variază în funcție de compoziție, iar sub 2525 °C, faza β-WC_{1-x} nu mai apare. WC se topește peritectic la 2785 °C. W_2C are o rețea hexagonală ($C\bar{3}m$), cu $a = 3{,}00$ Å și $c = 4{,}73$ Å. Faza α-WC este de asemeni hexagonală (grupul spațial $P\bar{6}m2$), avînd parametrii reticulari $a = 2{,}908$ Å și $c = 2{,}837$ Å. Faza β-WC are structură cubică.

Principalele linii de difracție ale fazelor W_2C și WC (hexagonal):

W_2C: d(Å)	I/I_1	hkl
2,60	50	100
2,36	40	002
2,27	100	101
1,74	40	102
1,49	60	110

WC: d(Å)	I/I_1	hkl
2,83	70	001
2,51	80	100
1,87	100	101
1,452	60	110
1,421	50	002

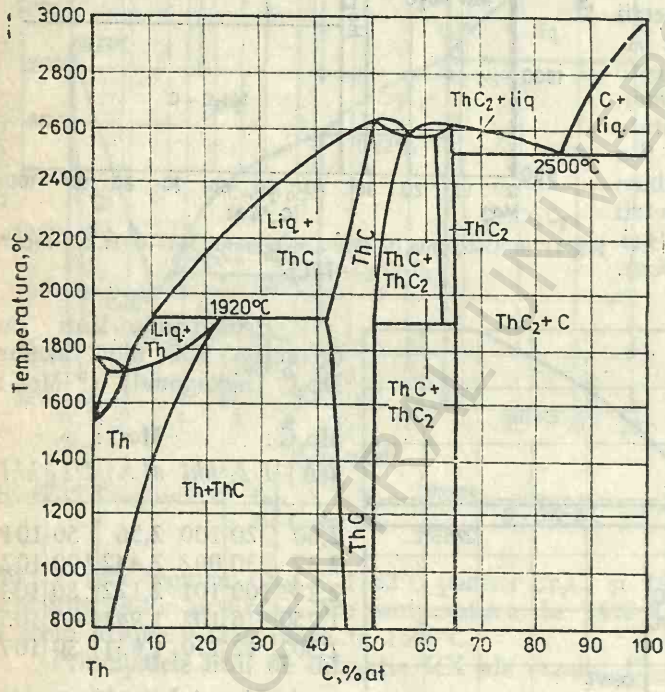


Fig. II.18. Diagrama de faze a sistemului Th—C (Plansee AG [9]).

Sistemul toriu-carbon. În acest sistem apar două combinații: ThC și ThC_2. Faza ThC_{1-x} este omogenă în domeniul $ThC_{0,65}$—$ThC_{0,95}$ și cristalizează în sistemul cubic, tip NaCl. Parametrul reticular variază în dependență de compoziție între 5,296 Å și 5,335 Å. Faza ThC_{2-x} este omogenă între $ThC_{1,72}$ și $ThC_{1,99}$ și apare sub forma a 3 modificații polimorfe. Forma monoclinică ($C2/c$), stabilă pînă la 1370°C, are parametrii $a =$ $= 6{,}53$ Å; $b = 4{,}24$ Å; $c =$ $= 6{,}56$ Å și $\beta = 104°$. Între 1370 °C și 1470 °C există o modificație tetragonală, cu parametrii reticulari $a = 5{,}86$ Å și $c = 5{,}29$ Å, iar deasupra temperaturii de 1470 °C devine stabilă o modificație cubică, tip CaF_2, avînd $a = 5{,}808$ Å. Diagrama de faze a sistemului Th—C este redată în figura II.18.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor ThC, ThC_2 (monoclinic) și ThC_2 (cubic):

ThC: d(Å)	I/I_1	hkl
3,06	70	111
2,65	70	200
1,88	70	220
1,606	100	311
1,539	50	222

ThC_2 (monoclinic): d(Å)	I/I_1	hkl
3,49	40	110
3,26	100	$11\bar{1}$
3,224	80	220
2,930	100	101
2,624	80	$20\bar{2}$

ThC_2 (cubic): d(Å)	I/I_1	hkl
3,36	100	111
2,905	80	200
2,054	50	220
1,750	40	311
1,672	10	222

Sistemul uraniu-carbon. Conform diagramei de faze (fig. II.19) în acest sistem există 3 faze: o monocarbură UC_{1-x}, o sesquicarbură U_2C_{3-x} și o dicarbură UC_{2-x}.

UC_{1-x} este cubică, tip NaCl, izomorfă cu UN, avînd parametrul a=4,960 la 20 °C și a = 5,070 Å la 1800 °C.

Faza UC_{2-x}, stabilă între 1280 și 1800 °C, posedă o rețea tetragonală tip CaC_2. Parametrii reticulari, în funcție de temperatură, iau valorile: a = 3,516—3,660 Å și c = 5,972—6,020 Å.

Deasupra temperaturii de 1800°C devine stabilă faza UC_{2-x} cubică, de tip CaF_2, cu parametrul reticular situat între a = 5,35 și 5,43 Å.

Faza U_2C_{3-x} stabilă numai sub 1780 °C, este cubică, tip Pu_2C_3, avînd parametrul reticular a=8,088 Å.

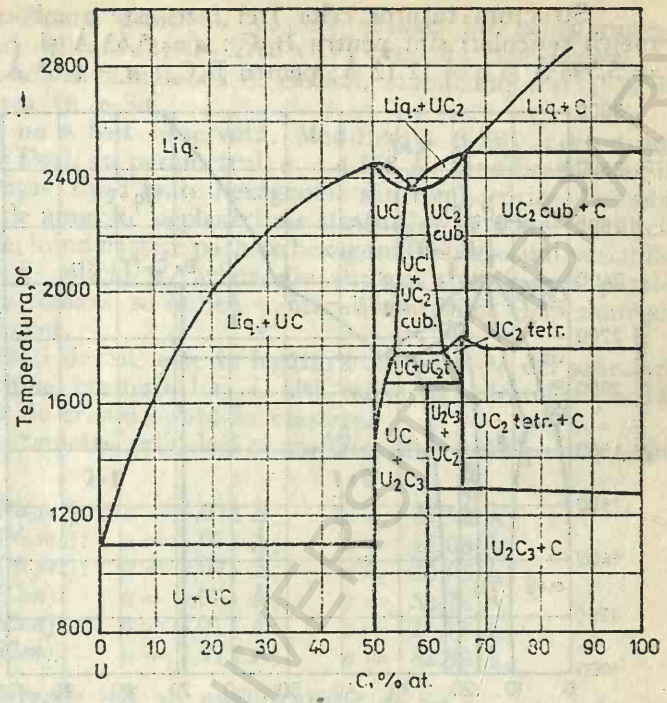


Fig. II.19. Diagrama de faze a sistemului U—C (W. Chubb, W. M. Phillips [5]).

Principalele linii de difracție ale fazelor UC ($Fm3m$), U_2C_3 ($I\bar{4}3d$) și UC_2 ($I4/mmm$):

UC:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,87	100	111
2,477	80	200
1,752	70	220
1,496	80	311
1,433	40	222

U_2C_3:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,29	40	211
2,85	80	220
2,55	80	310
2,12	40	321
1,58	100	431

UC_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,04	100	101
2,982	60	102
2,496	80	110
1,919	80	112
1,771	60	200

14.2. Sisteme binare nemetal-carbon

Sistemul bor-carbon. Diagrama de faze a sistemului (fig. II.20) pune în evidență existența a 3 compuși: $B_{13}C_2$, $B_{12}C_3(B_4C)$ și B_nC_m (compoziție apropiată de BC_2). Faza $B_{13}C_2(\beta)$ se topește congruent la 2430 °C și formează un eutectic cu soluția bogată în bor (α) la 1900°C. Faza B_4C (β') se topește la 2280 °C, iar cu faza bogată în carbon, B_nC_m (γ), dă naștere la un eutectic la 2130 °C. Faza B_nC_m se descompune la 2375 °C în carbon și o topitură mai bogată în bor.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Structura tuturor celor trei faze este romboedrică tip $B_4C(R\bar{3}m)$. Parametrii reticulari sînt pentru $B_{13}C_2$: $a = 5{,}63$ Å și $c = 12{,}19$ Å; pentru B_4C: $a = 5{,}598$ Å și $c = 12{,}12$ Å; pentru B_nC_m: $a = 5{,}65$ Å și $c = 12{,}15$ Å.

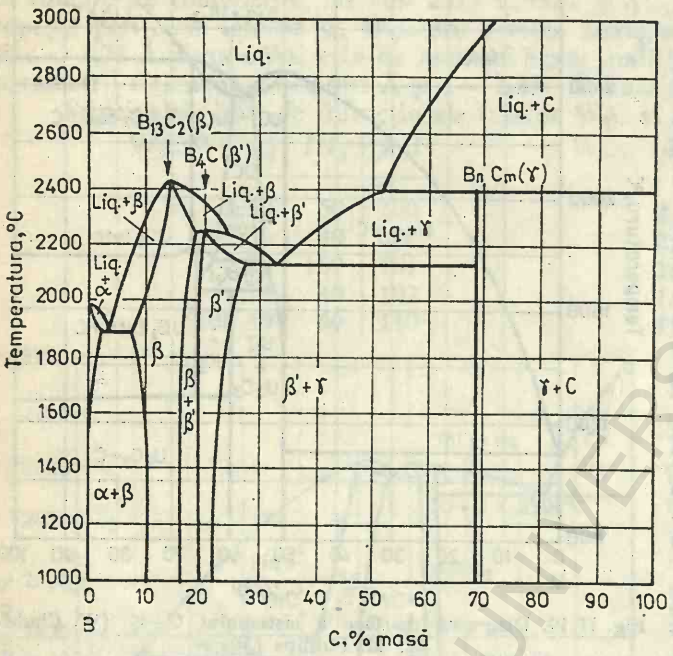


Fig. II.20. Diagrama de faze a sistemului B—C (N. N. Zhuravlev [42]).

Principalele linii de difracție RX pentru faza B_4C:

d(Å)	I/I_1	hkl
4,49	30	101
4,02	40	003
3,79	70	012
2,81	30	110
2,57	80	104
2,38	100	021
2,30	10	112
2,02	10	006
1,82	10	211
1,714	30	205

Sistemul siliciu-carbon. Diagrama de faze prezentată în figura II.21 indică existența unui singur compus, SiC, în sistemul binar. Studiul echilibrelor termice în acest sistem a fost mult îngreunat din cauza reactivității înalte a topiturii de siliciu, a tensiunii ei de vapori ridicate și din cauza existenței numeroaselor forme polimorfe de SiC. Diagrama de faze prezentată face abstracție de polimorfismul carburii de siliciu.

Compusul SiC se formează peritectic la 2830 °C. Solubilitatea carbonului în topitura de siliciu este mai mică decît $5 \cdot 10^{-3}$ % at.

Carbura de siliciu există într-o formă cubică β-SiC și în mai multe mo-

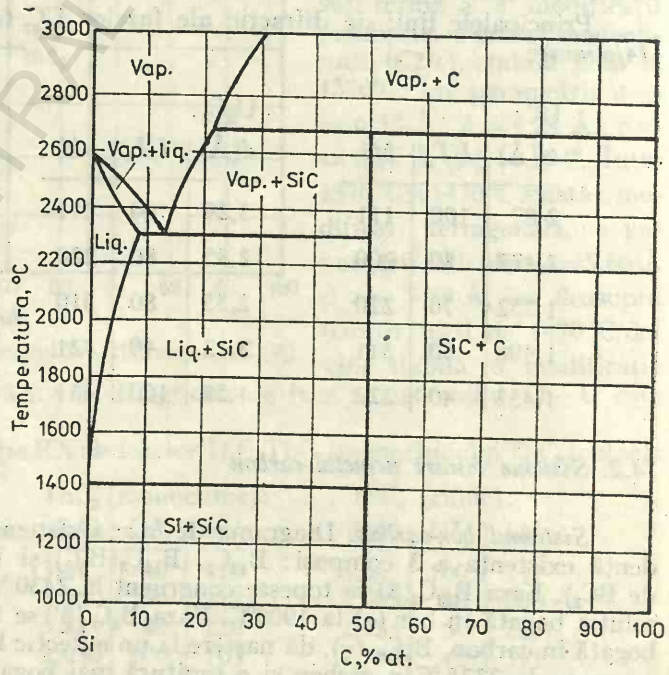


Fig. II.21. Diagrama de faze a sistemului Si—C (H. Nowotny [21]).

dificații hexagonale α-SiC. Forma β-SiC ia naștere prima, iar transformarea β → α are loc la temperaturi ridicate (2100—2300 °C) în prezența fazei gazoase.

Azotul poate să pătrundă în subrețeaua de carbon, stabilizînd forma β-SiC și împiedicînd transformarea în α-SiC.

Transformarea α → β nu a fost observată. Modificația β-SiC are rețeaua cristalină de tip diamant ($F\bar{4}3m$), cu parametrul $a = 4{,}358$ Å. Modificațiile α-SiC se găsesc în relație de politipie, fiind toate hexagonale sau romboedrice. Deosebirile dintre ele sînt cauzate de anumite deplasări ale straturilor de atomi de siliciu și carbon unele față de altele, luînd naștere pachete hexagonale cu grosimi variabile.

Tetraedrii individuali de siliciu și carbon din straturi sînt dispuși paralel și antiparalel, iar prin cifre romane se indică numărul straturilor elementare de tetraedrii situați într-un pachet.

Originea acestor varietăți de SiC este în legătură cu defectele de suprafață ale cristalelor de SiC în decursul creșterii lor. O altă cauză este efectul impurităților adsorbite pe suprafața de cristal aflată în creștere.

Grupurile spațiale și parametrii reticulari ai modificațiilor politipe ale α-SiC sînt:

α-SiC I.	($P6_3mc$):	$a = 3{,}074$ Å;	$c = 37{,}70$ Å;
α-SiC II.	($P6_3mc$):	$a = 3{,}073$ Å;	$c = 15{,}08$ Å;
α-SiC III.	($P6_3mc$):	$a = 3{,}073$ Å;	$c = 10{,}05$ Å;
α-SiC IV.	($R3m$):	$a = 3{,}073$ Å;	$c = 52{,}78$ Å;
α-SiC V.	($R3m$):	$a = 3{,}073$ Å;	$c = 128{,}17$ Å;
α-SiC VI.	($R3m$):	$a = 3{,}073$ Å;	$c = 82{,}94$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale modificațiilor de SiC:

β-SiC($F\bar{4}3m$):

d(Å)	I/I_1	hkl
2,51	100	111
2,17	20	200
1,54	60	220
1,31	50	311
1,26	5	222

α-SiC I:

d(Å)	I/I_1
2,66	45
2,58	80
2,51	80
2,40	65
2,32	55
2,11	35
1,59	55
1,54	100
1,44	55
1,31	90

α-SiC II:

d(Å)	I/I_1
2,61	75
2,51	85
2,36	60
2,19	50
2,00	35
1,67	35
1,54	100
1,42	60
1,33	39
1,31	100

α-SiC III:

d(Å)	I/I_1
2,67	55
2,59	70
2,52	55
2,36	70
2,08	45
1,83	30
1,61	55
1,54	85
1,42	70
1,31	100

α-SiC IV:

d(Å)	I/I_1
2,63	70
2,53	100
2,47	20
2,40	20
2,01	30
1,54	80
1,51	20
1,44	30
1,34	20
1,31	70

α-SiC V:

d(Å)	I/I_1
2,63	50
2,53	30
2,51	100
2,36	40
2,15	20
1,55	50
1,54	50
1,43	20
1,41	20
1,31	50

α-SiC VI:

d(Å)	I/I_1
2,63	50
2,53	100
2,38	60
2,18	30
2,05	20
1,56	30
1,54	80
1,43	30
1,41	30
1,31	70

Sistemul titan-bor. Borul se dizolvă în titan pînă la o concentrație maximă de 0,1% B. Faza Ti_2B se formează peritectic, dintr-o topitură conținînd 9,9% bor și din TiB_2, la 2200°C, iar la 1800°C se descompune în fază lichidă și TiB. Faza TiB pură ia naștere printr-o reacție peritectică la 2060°C, conform ecuației:

$$Ti_2B + TiB_2 \rightleftarrows 3\,TiB$$

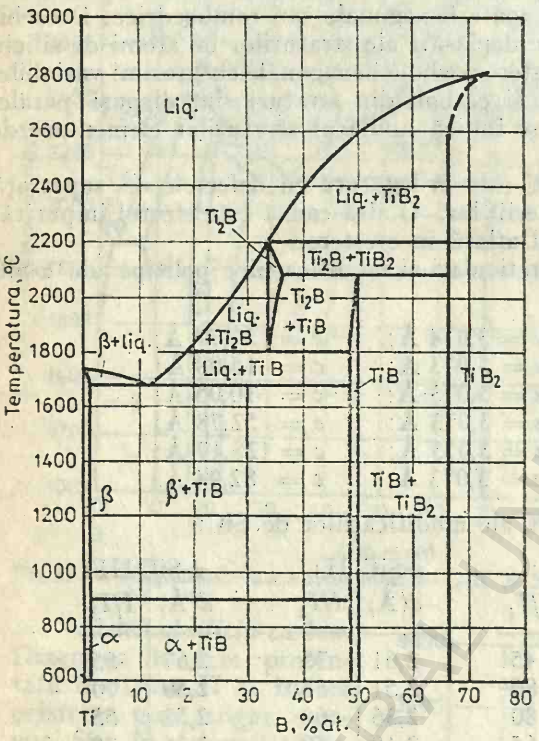


Fig. II.22. Diagrama de faze a sistemului Ti—B (P. Kieffer, F. Benesovsky [14]).

Conform diagramei de faze din figura II.22, în sistem există un singur eutectic, la 1680°C, între α-Ti și TiB.

Faza TiB_2 se topește la 2980 °C. Cu privire la stabilitatea termică a fazei Ti_2B_5 nu există date experimentale sigure, existența ei fiind însă confirmată de mai mulți autori.

Faza Ti_2B cristalizează într-o rețea tetragonală avînd parametrii fundamentali $a = 6{,}11$ Å și $c = 4{,}53$ Å.

Faza TiB are structura rombică, de tip FeB (*Pnma*), cu patru molecule în celula elementară și parametrii reticulari $a = 6{,}112$; $b = 3{,}06$ și $c = 4{,}56$ Å.

După unii autori apare și faza rombică Ti_3B_4, izomorfă cu Ta_3B_4 (*Immm*), avînd laturile celulei elementare: $a = 3{,}259$; $b = 13{,}73$ și $c = 3{,}042$ Å.

Faza TiB_2 cristalizează în sistemul hexagonal, tipul structural AlB_2 ($P6_3mmm$), cu o singură moleculă în celula elementară și parametrii $a = 3{,}028$ și $c = 3{,}228$ Å.

Faza Ti_2B_5, izomorfă cu W_2B_5 ($P6_3/mmc$) are de asemeni o rețea hexagonală, cu parametrii $a = 2{,}98$ și $c = 13{,}98$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor TiB, TiB_2 și Ti_2B_5:

TiB:			TiB_2:			Ti_2B_5:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,053	30	200	3,22	20	001	3,47	65	004
2,543	80	201	2,62	60	100	2,59	40	100
2,346	80	111	2,023	100	101	2,54	100	101
2,161	60	210	1,613	14	002	2,43	20	102
2,140	100	102	1,514	20	110	2,31	20	006

Sistemul zirconiu-bor. Diagrama de faze prezentată în figura II.23 indică pentru acest sistem existența a două faze binare: ZrB_2 și ZrB_{12}. Solubilitatea borului în zirconiul metalic nu depășește 3% at. în β-Zr și 2% în α-Zr. Între

β-Zr și ZrB_2 există un eutectic la 1680°C. ZrB_2 se topește congruent la 3200°C iar faza ZrB_{12} se descompune peritectic la 2030 °C. Între ZrB_{12} și bor se formează un eutectic la 1975 °C. Existența unei faze de compoziție ZrB nu a fost confirmată.

ZrB_2 cristalizează în sistemul hexagonal, tipul structural AlB_2 ($P6/mmm$), cu o singură moleculă în celula elementară și parametrii reticulari $a = 3{,}165$ și $c = 3{,}547$ Å.

ZrB_{12} întinde o rețea cubică cu fețe centrate de tip NaCl($Fm3m$), cu latura celulei elementare $a = 7{,}408$ Å și 4 molecule în celulă.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor ZrB_2 și ZrB_{12}:

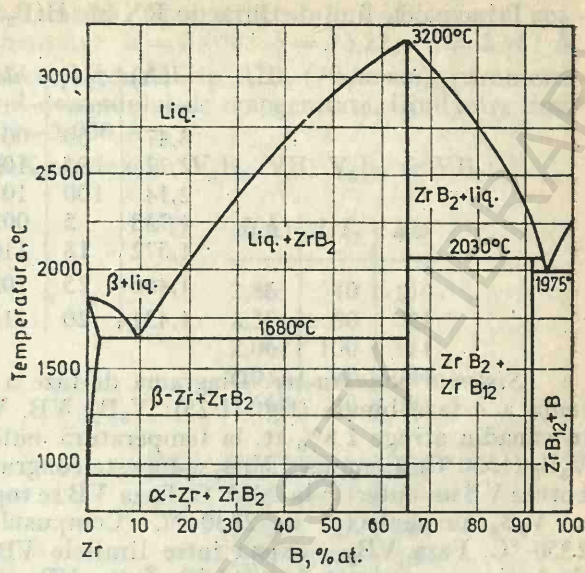


Fig. II.23. Diagrama de faze a sistemului Zr—B (K. P. Portnoi, V. M. Romașov [24]).

ZrB_2:	d(Å)	I/I_1	hkl
	3,53	45	001
	2,74	65	100
	2,16	100	101
	1,764	14	002
	1,585	20	110

ZrB_{12}:	d(Å)	I/I_1	hkl
	4,29	70	111
	3,71	70	200
	2,62	30	220
	2,23	100	311
	2,14	40	222

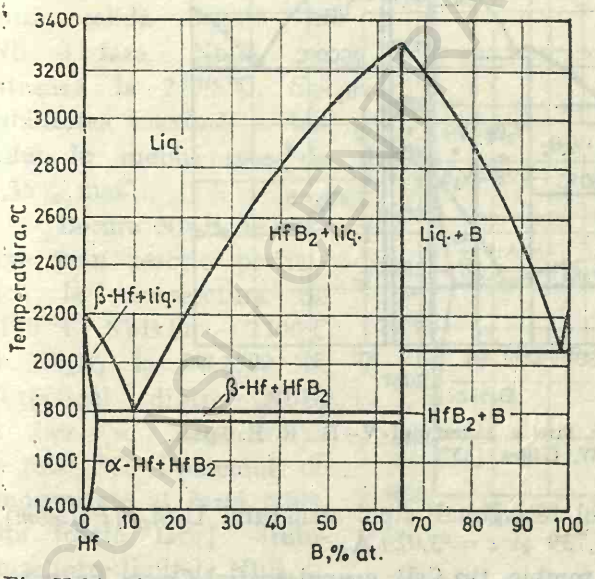


Fig. II.24. Diagrama de faze a sistemului Hf—B (K. P. Portnoi, V. M. Romașov [24]).

Sistemul hafniu-bor. Diagrama de faze a sistemului Hf-B (fig. II.24) este asemănătoare cu cea a sistemului Zr—B. Deosebirile constau în temperatura mai ridicată de topire a fazei HfB_2 (3300°C) și absența fazei MeB_{12}. Existența unei faze de compoziție MeB nu a fost confirmată nici pentru acest sistem. Între β-Hf și HfB_2 există un eutectic la temperatura de 1820 °C, iar HfB_2 formează cu borul un eutectic la 2070 °C.

Structura fazei HfB_2 hexagonală, tip AlB_2, cu grupul spațial $P6/mmm$ și parametrii reticulari $a = 3{,}137$ și $c = 3{,}469$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale HfB_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,47	50	001
2,72	95	100
2,14	100	101
1,738	5	002
1,572	18	110
1,466	25	102
1,431	20	111

Sistemul vanadiu-bor. Diagrama de faze a sistemului pune în evidență existența a 4 faze binare (fig. II·25): V_3B_2, VB, V_3B_4 și VB_2. Solubilitatea borului în vanadiu atinge 2,8% at. la temperatura eutecticului dintre vanadiu și borura V_3B_2 (1550 °C). Compusul V_3B_2 se topește congruent la 2070 °C și formează cu monoborura VB un eutectic la 2025 °C. Faza VB se topește congruent la 2270 °C, formînd cu V_3B_4 un eutectic la 2230 °C. Compusul V_3B_4 se topește incongruent la 2350 °C. Faza VB_{2-x} există între limitele $VB_{1,87}$ și $VB_{2,00}$ și are temperatura de topire congruentă la 2415 °C. Între VB_2 și bor există un eutectic la aproximativ 2000 °C.

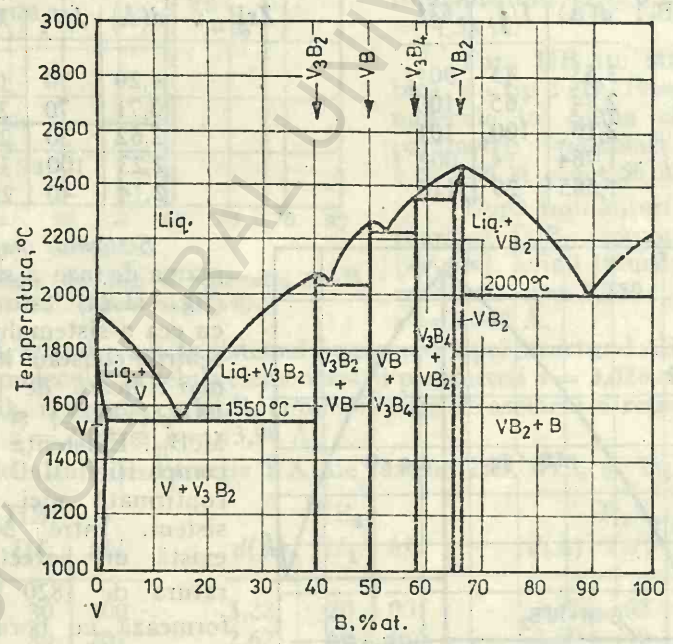


Fig. II.25. Diagrama de faze a sistemului V—B (K. E. Spear, P. W. Gilles [35]).

V_3B_2 cristalizează în sistemul tetragonal, tipul structural U_3Si_2 ($P4/mbm$), avînd parametrii reticulari $a = 5{,}739$ și $c = 3{,}029$ Å.

VB cristalizează în sistemul rombic, tip CrB, grupul spațial $Cmcm$, cu parametrii: $a = 3{,}060$; $b = 8{,}048$ și $c = 2{,}972$ Å.

V_3B_4 are de asemeni structură rombică, tipul structural: Ta_3B_4, grupul spațial *Immm* și laturile celulei elementare: $a = 3{,}058$; $b = 13{,}22$; $c = 2{,}981$ Å.

Pentru faza VB_2, de structură hexagonală tip AlB_2 (*P6/mmm*), parametrii reticulari au valori variabile în cadrul domeniului de omogenitate, fiind între limitele $a = 2{,}994$—$2{,}998$ Å și $c = 3{,}048$—$3{,}056$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor V_3B_2, VB, V_3B_4 și VB_2:

V_3B_2: d(Å)	I/I_1	*hkl*
4,067	10	110
3,030	10	001
2,668	70	210
2,422	50	111
2,080	100	201

VB: d(Å)	I/I_1	*hkl*
2,86	40	110
2,391	80	021
2,061	100	111
2,012	90	040
1,666	40	041

V_3B_4: d(Å)	I/I_1	*hkl*
2,981	60	110
2,466	100	031
2,030	100	121
2,002	100	150
1,792	30	141

VB_2: d(Å)	I/I_1	*hkl*
3,05	25	001
2,59	70	100
1,976	100	101
1,527	8	002
1,497	20	110

Sistemul niobiu-bor. În figura II.26 se prezintă diagrama de faze a sistemului Nb—B, asemănătoare cu cea a sistemului V—B. Compușii identificați sînt: Nb_3B_2, NbB, Nb_3B_4 și NbB_2. Dintre aceștia numai NbB_2 se topește congruent, la ~ 3000°C, restul compușilor topindu-se incongruent. Eutecticul între soluția solidă bogată în Nb și faza Nb_3B_2 se situează la 2170 °C. Solubilitatea maximă a borului în niobiu este de 0,35% masă.

Borura Nb_3B_2 ia naștere prin reacție peritectică la temperatura de 2140 °C, NbB la ~ 2300°C și Nb_3B_4 la ~ 2700 °C. Eutecticul dintre NbB_2 și bor se situează la ~ 1800 °C. Domeniul de omogenitate al fazei NbB_2 este foarte larg, situîndu-se între limitele $NbB_{1,70}$ și $NbB_{3,1}$.

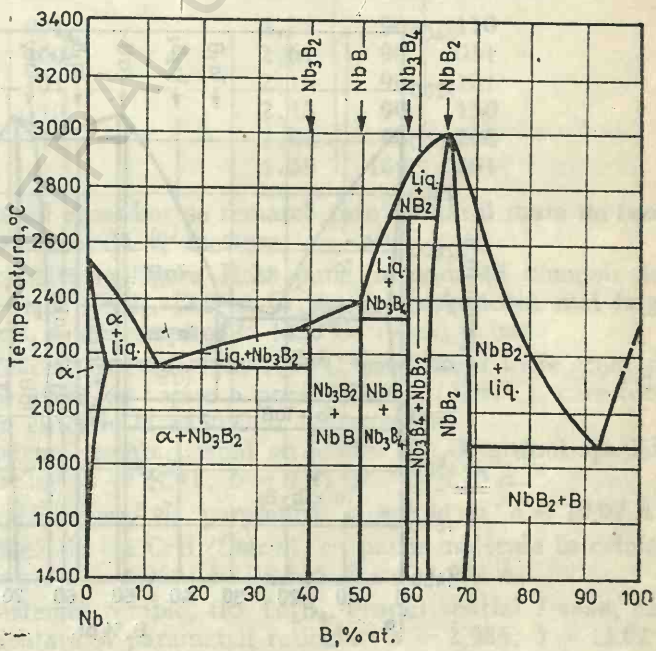


Fig. II.26. Diagrama de faze a sistemului Nb—B (A. U. Seybolt [34]).

Structurile cristaline ale borurilor de niobiu sînt izotipe cu borurile corespunzătoare ale vanadiului. Astfel, Nb_3B_2 este tetragonală, tip U_3Si_2 (*P4/mbm*), cu $a = 6{,}179$ și $c = 3{,}285$ Å. NbB cristalizează în sistemul rombic, tip CrB, cu 4 molecule în celula elementară, grupul spațial *Cmcm* și cu parametrii $a = 3{,}298$; $b = 8{,}724$ și $c = 3{,}166$ Å. Nb_3B_4 este rombică de tip Ta_3B_4 (*Immm*), cu două molecule în celula elementară, avînd laturile $a = 3{,}305$; $b = 14{,}081$ și $c = 3{,}137$ Å.

Faza NbB_2 cristalizează în sistemul hexagonal, tip AlB_2, cu o singură moleculă în celula elementară (*P6/mmm*) și parametrii $a = 3{,}086$ și $c = 3{,}306$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale borurilor Nb_3B_2, NbB și NbB_2:

Nb_3B_2:			NbB:			NbB_2:		
d(Å)	I/I_1	*hkl*	d(Å)	I/I_1	*hkl*	d(Å)	I/I_1	*hkl*
4,37	10	110	3,085	40	110	3,28	35	001
3,27	10	001	2,562	80	021	2,68	95	100
2,761	50	210	2,209	100	111	2,077	100	101
2,621	40	111	2,181	90	040	1,550	25	110
2,249	100	201	1,796	40	041	1,403	30	111

Sistemul tantal-bor. În acest sistem binar se formează cinci compuși: Ta_2B, Ta_3B_2, TaB, Ta_3B_4 și TaB_2. Diborura are un domeniu de omogenitate relativ larg, între 64 și 72% at. B (fig. II.27). Faza Ta_2B există numai în domeniul de temperatură dintre 2040°C și 2380°C, formînd cu soluția solidă bogată în tantal un eutectic la 2360°C. Compusul Ta_3B_2 se descompune la 1970°C prin reacție în fază solidă, în Ta și TaB, și nu există decît sub această temperatură. Faza TaB, avînd un domeniu de omogenitate restrîns, se topește congruent la 3090°C. Compusul Ta_3B_4 se descompune la 3030°C, iar faza TaB_2 se topește la 3037°C.

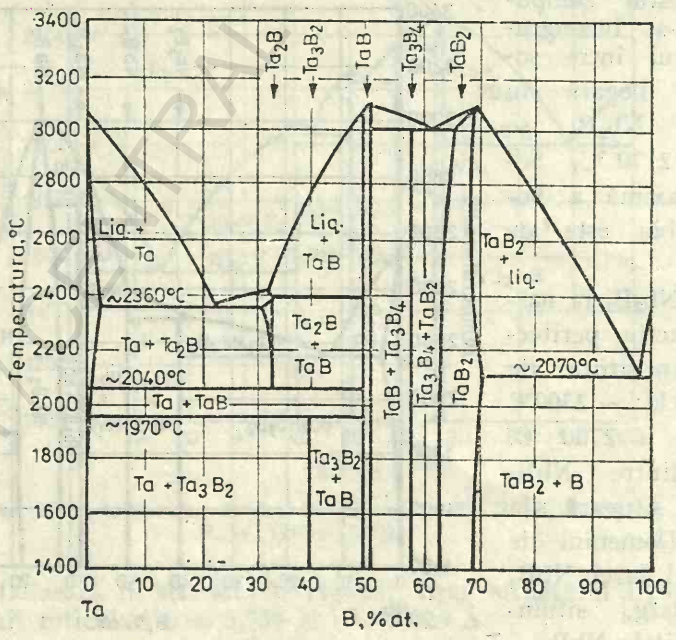


Fig. II.27. Diagrama de faze a sistemului Ta—B (K. P. Portnoi, V. M. Romașov [24]).

Ta_2B cristalizează în sistemul tetragonal, avînd structura tip $CuAl_2$, grupul spațial $I4/mcm$ și parametrii reticulari: $a = 5{,}780$ și $c = 4{,}865$ Å.

Ta_3B_2 are o structură tetragonală de tip U_3Si_2, grupul spațial $P4/mbm$ și parametrii reticulari: $a = 6{,}175$ și $c = 3{,}284$ Å.

TaB are rețea rombică, tip CrB ($Cmcm$), cu patru molecule în celula elementară, ale cărei laturi sînt: $a = 3{,}276$; $b = 8{,}669$ și $c = 3{,}157$ Å.

Ta_3B_4 cristalizează tot în sistemul rombic ($Immm$), cu parametrii reticulari: $a = 3{,}284$; $b = 13{,}98$ și $c = 3{,}129$ Å.

Diborura de tantal, TaB_2, este hexagonală, tip AlB_2 ($P6/mmm$), cu constantele de rețea: $a = 3{,}097$ și $c = 3{,}225$ Å. În cadrul limitelor domeniului de omogenitate ale acestei faze, parametrul a variază între 3,099 și 3,065 Å, iar parametrul c între 3,224 și 3,283 Å, ceea ce corespunde la compoziții situate între $TaB_{1.97}$—$TaB_{2,70}$.

Principalele linii de difracție RX ale borurilor de tantal:

Ta_2B:

d(Å)	I/I_1	hkl
4,085	50	110
2,888	90	200
2,434	90	002
2,284	100	211
1,862	50	202
1,829	50	310

Ta_3B_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
4,37	10	110
3,284	10	001
2,761	50	210
2,630	30	111
2,249	100	201

TaB:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,08	20	110
2,56	100	021
2,20	100	111
2,17	100	040
1,79	30	041

TaB_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,21	50	001
2,67	90	100
2,057	100	101
1,545	16	110
1,394	25	111

Ta_3B_4:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,21	90	110
2,61	90	031
2,16	90	121
2,13	90	150
1,64	90	200
1,39	100	091

Sistemul crom-bor. Sistemul crom-bor se remarcă prin numărul mare de faze binare și prin diversitatea structurală a acestora.

Diagrama de faze prezentată în figura II.28 pune în evidență domenii de omogenitate înguste pentru Cr_2B, Cr_5B_3, CrB și Cr_3B_4, și un domeniu mai larg pentru CrB_2 (66—70% B). CrB_4 se descompune la 1450°C în CrB_2 și bor.

Eutecticul cel mai coborît al sistemului, la 1600°C, este situat între crom și Cr_2B. Cea mai ridicată temperatură de topire o prezintă CrB_2 (2200°C), care formează cu borul elementar un eutectic la 1830°C.

Cr_2B cristalizează în sistemul rombic, tipul structural Mn_4B, grupul spațial $Fddd$, avînd parametrii reticulari $a = 14{,}71$; $b = 7{,}41$ și $c = 4{,}25$ Å.

Cr_5B_3 este tetragonală ($P4mbm$), cu parametrii $a = 5{,}44$ și $c = 10{,}07$ Å.

CrB are structura rombică de tip CrB ($Cmcm$), cu patru molecule în celula elementară, ale cărei laturi sînt: $a = 2{,}969$; $b = 7{,}858$ și $c = 2{,}932$ Å.

Cr_3B_4 cristalizează în sistemul rombic, tip Ta_3B_4, grupul spațial $Immm$, cu două molecule în celula elementară și parametrii reticulari $a = 2{,}986$; $b = 13{,}02$; $c = 2{,}952$ Å.

CrB_2 are structura hexagonală de tip AlB_2 ($P6/mmm$), cu $a = 2{,}969$ și $c = 3{,}066$ Å.

Tetraborura de crom, CrB_4, întinde o rețea rombică centrală intern ($Immm$), cu două unități în celula elementară, și parametrii $a = 4{,}7441$; $b = 5{,}4773$ și $c = 2{,}8659$ Å.

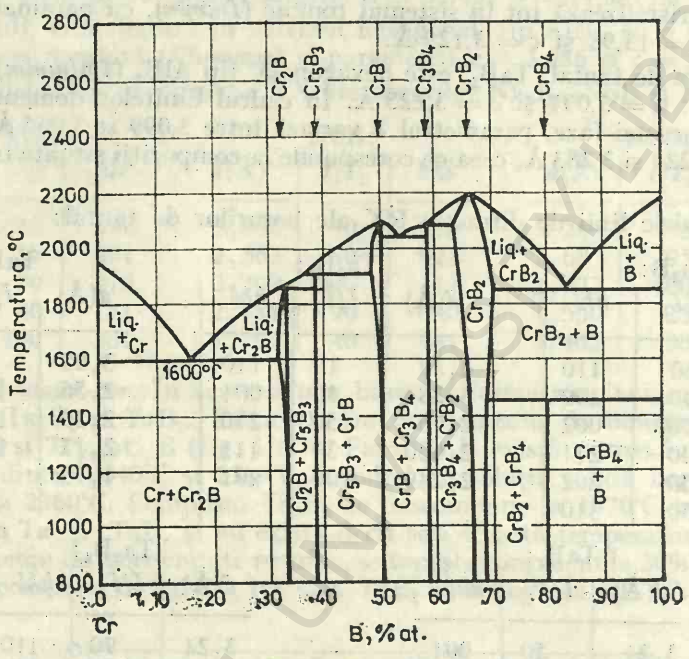


Fig. II.28. Diagrama de faze a sistemului Cr—B (K. P. Portnoi, V. M. Romașov [24]).

Principalele linii de difracție RX ale fazelor CrB și CrB_2:

CrB:	d(Å)	I/I_1	hkl	CrB_2:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,78	40	110		3,07	40	001
	2,35	80	021		2,57	90	100
	2,02	100	111		1,970	100	101
	1,965	90	040		1,534	12	002
	1,63	40	041		1,485	20	110

Sistemul molibden-bor. Diagrama de faze a sistemului molibden-bor (fig. II.29) a constituit obiectul a numeroase cercetări, care nu sînt complet încheiate nici în prezent. Fazele identificate și delimitate ca domeniu de omogenitate sînt: Mo_2B, α-MoB, β-MoB, „MoB_2", Mo_2B_5 și MoB_{12}. La 2180°C molibdenul formează un eutectic cu Mo_2B, la o compoziție care se găsește între 2,4 și 4,05% masă bor. Mo_2B se topește incongruent la 2275°C, cu formare de β-MoB. Solubilitatea maximă a borului în molibden este de 0,11% masă la temperatura eutecticului. Domeniul de omogenitate al fazei Mo_2B este foarte îngust. β-MoB se topește congruent la 2600°C, iar temperatura de transformare $\alpha \rightleftharpoons \beta$ este situată la aproximativ 2000°C.

Faza „MoB_2" se topește prin reacție peritectică la 2360°C, cu formare de β-MoB. În domeniul de compoziție 65—68% at. bor coexistă MoB_2 și Mo_2B_5. Borura Mo_2B_5 se topește incongruent la 2200°C, cu separare de MoB_2.

În domeniul 82—90% at. bor apare un eutectic între Mo_2B_5 și $MoB_{\sim 12}$, (1950°C), iar $MoB_{\sim 12}$ formează cu borul un alt eutectic la ~ 2040°C.

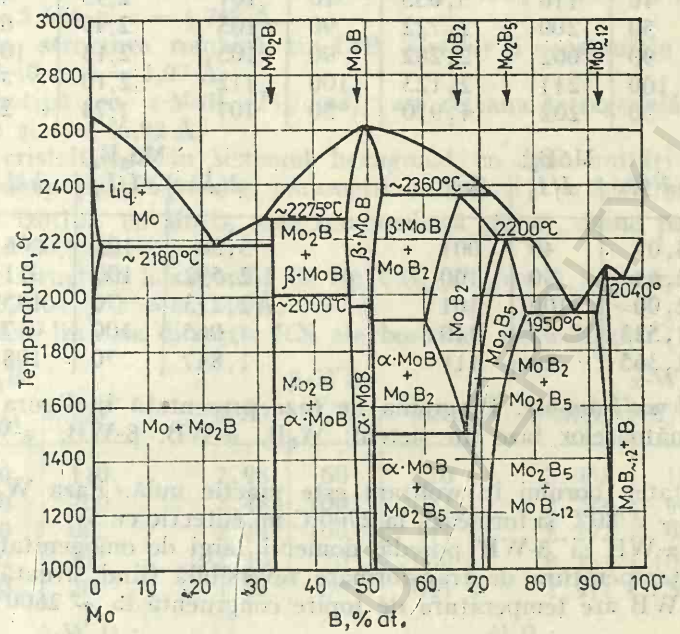


Fig. II.29. Diagrama de faze a sistemului Mo—B (K. P. Portnoi, V. M. Romașov [24]).

Faza „MoB_2", stabilă numai la temperaturi peste 1500°C, a fost considerată inițial o fază stabilizată cu carbon. Cercetări ulterioare au arătat că și impuritățile de mangan stabilizează faza $(Mo, Mn)B_2$ cu structura de tip AlB_2. În prezent se consideră că faza „MoB_2" este o modificație de temperatură ridicată a Mo_2B_5, stabilizată cu diferite impurități.

După unii autori există și o fază MoB_4, izomorfă cu WB_4, având o structură bogată în defecte.

Faza Mo_2B cristalizează în sistemul tetragonal, tipul structural $CuAl_2$, grupul spațial $I4/mcm$, cu patru unități în celula elementară. Parametrii reticulari au valorile: $a = 5{,}543$ și $c = 4{,}735$ Å.

α-MoB este tetragonală ($I4_1/amd$), cu opt unități în celula elementară și constantele de rețea $a = 3{,}110$ și $c = 16{,}95$ Å.

β-MoB are structură reticulară tip CrB ($Cmcm$) cu parametrii $a = 3{,}16$; $b = 8{,}61$ și $c = 3{,}08$ Å.

Mo_2B_5 este romboedrică ($R\bar{3}m$), cu parametrii $a = 3{,}011$ și $c = 20{,}936$ Å.

Pentru faza MoB_4 se indică o structură hexagonală de tip UB_4 ($P6_3/mmc$), având parametrii $a = 5{,}203$ și $c = 6{,}345$ Å.

Faza „MoB_2", de structură hexagonală tip AlB_2 ($P6/mmm$), conține o singură unitate în celula elementară, cu parametrii $a = 3{,}04$ și $c = 3{,}07$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor Mo_2B, α-MoB, β-MoB, Mo_2B și Mo_2B_5:

Mo_2B:			α-MoB:			β-MoB:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,91	10	110	3,055	10	101	2,95	45	110
2,771	50	200	2,722	90	103	2,49	65	021
2,367	90	002	2,282	90	105	2,13	100	111
2,196	100	211	2,123	100	112	2,10	70	040
1,800	50	202	1,910	50	107	1,74	25	041

MoB_2:			Mo_2B_5:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,07	40	001	3,50	100	006
2,64	90	100	2,592	100	011
2,00	100	101	2,213	70	105
1,523	25	110	1,965	100	017
1,365	20	111	1,847	70	108

Sistemul wolfram-bor. Diagrama de faze prezentată în figura II.30 indică existența următoarelor faze în sistem: W_2B, α-WB, β-WB, α-W_2B_5, β-W_2B_5 și WB_4.

Solubilitatea borului în wolfram este practic nulă. Faza W_2B se topește congruent la ~ 2780°C și formează la 2700°C un eutectic cu W.

Fazele α-WB și β-WB posedă domenii largi de omogenitate (între 43 și 55% at. B), temperatura de transformare reversibilă fiind situată în apropiere de 2000°C. β-WB are temperatura de topire congruentă la ~ 2600°C.

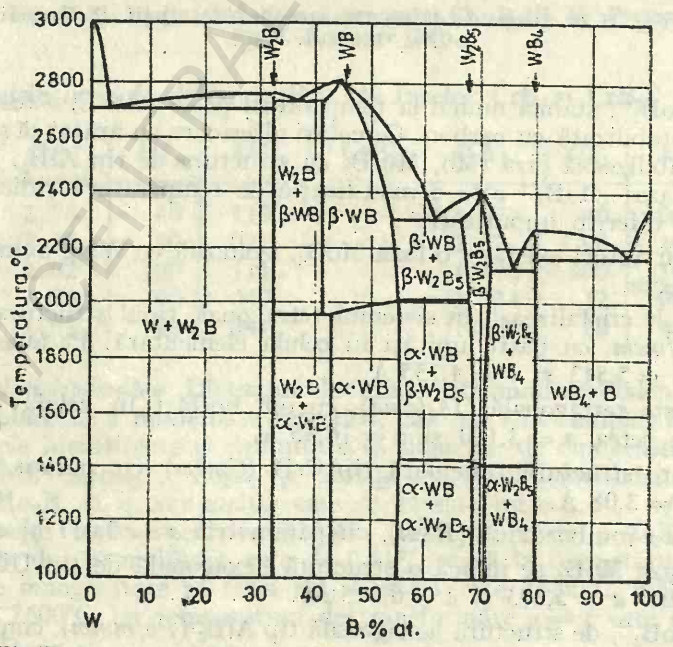


Fig. II.30. Diagrama de faze a sistemului W–B (T. Lundström [19]).

Fazele α-W_2B_5 și β-W_2B_5 sînt omogene în limitele unui conținut de 67—72,4% at. B. Temperatura de transformare $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se situează la ~ 1420°C. β-W_2B_5 se topește congruent la temperatura de 2400°C, formînd cu β-WB un eutectic la ~2300°C și cu WB_4 un eutectic la ~ 2100°C.

Faza WB_4 are domeniul de omogenitate foarte îngust, se topește fără descompunere la ~ 2280°C și formează cu borul un eutectic la ~ 2140°C.

W_2B cristalizează în sistemul tetragonal, tip $CuAl_2$ (*I4/mcm*), cu parametrii reticulari: $a = 5{,}564$ și $c = 4{,}740$ Å.

β-WB are structura rombică, tip CrB (*Cmcm*) și constantele de rețea $a = 3{,}19$; $b = 8{,}40$ și $c = 3{,}07$ Å.

α-WB, izotipă cu α-MoB ($I4_1/amd$), are rețeaua tetragonală cu constantele $a = 3{,}115$ și $c = 16{,}92$ Å.

β-W_2B_5 cristalizează în sistemul hexagonal, cu două unități în celula elementară, grupul spațial $P6_3/mmc$ și parametrii reticulari $a = 2{,}982$ și $c = 13{,}87$ Å.

α-W_2B_5, izotipă cu Mo_2B_5, este romboedrică ($R\bar{3}m$), avînd parametrii $a = 3{,}011$ și $c = 20{,}93$ Å.

WB_4 are structura hexagonală de tip UB_4 ($P6_3/mmc$), cu parametrii fundamentali $a = 5{,}2004$ și $c = 6{,}3348$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale borurilor de wolfram:

W_2B:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,936	20	110
2 784	90	200
2,371	90	002
2,205	100	211
1,806	90	202

β-WB:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,98	60	110
2,48	100	021
2,14	100	111
2,10	70	040
1,735	30	041

α-WB:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,068	10	101
2,724	90	103
2,292	90	105
2,134	100	112
1,911	50	107

β-W_2B_5:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,46	100	004
2,583	20	100
2,540	100	101
2,254	50	103
2,073	30	104
1,891	70	105

WB_4:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,65	80	101
3,15	60	111
2,58	100	201
2,11	60	300
2,00	100	310
1,90	50	301
1,63	60	321

Sistemul toriu-bor. Diagrama de faze a sistemului toriu-bor încă nu a fost trasată. Fazele identificate în sistem sînt următoarele: ThB_4, avînd un domeniu de omogenitate foarte îngust, ThB_6 și ThB_{76}.

Între toriul metalic și tetraborura ThB_4 a fost semnalat un eutectic cu temperatura de topire puțin peste 1550°C. Hexaborura ThB_6 se descompune la 1600—1700°C. Tetraborura se topește la 2500°C, fără descompunere.

ThB_4 cristalizează în sistemul tetragonal, tipul structural UB_4, grupul spațial *P4/mbm*. Parametrii reticulari au valorile: $a = 7{,}256$ și $c = 4{,}113$ Å.

ThB_6 are o structură cubică, de tip CaB_6, grupul spațial *Pm3m*, cu parametrul $a = 4{,}11$ Å.

ThB_{76} posedă o rețea cubică cu fețe centrate (*Fm3c*), avînd parametrul fundamental $a = 23{,}518$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor ThB_4, ThB_6 și ThB_{76}:

ThB_4:			ThB_6:			ThB_{76}:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
4,11	45	001	4,12	80	100	11,8	30	200
3,62	35	200	2,91	100	110	6,79	90	222
3,24	70	210	2,38	50	111	4,80	70	422
2,71	60	201	2,06	24	200	3,92	65	600
2,56	15	220	1,84	50	210	3,25	55	640
2,55	100	211	1,68	30	211	2,769	100	660

Sistemul uraniu-bor. Diagrama de faze a sistemului uraniu-bor este prezentată în figura II.31.

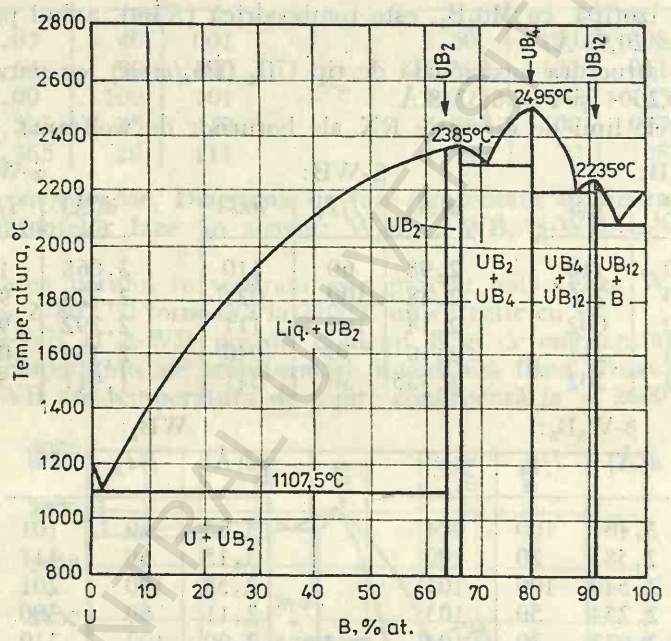


Fig. II.31. Diagrama de faze a sistemului U—B (B. W. Howlett [13]).

Prin dizolvarea borului în α-uraniu, perioada rețelei metalice nu se modifică, fapt ce indică o solubilitate neglijabilă a borului în acest metal. Totuși se înregistrează o micșorare cu 6 grade a temperaturii de transformare $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a uraniului (la 661°C) în prezența borului.

La temperatura de 1107,5°C și concentrația de ~ 2% at. B apare un eutectic între uraniul și diborura UB_2. Domeniul de omogenitate al fazei UB_2 este relativ îngust, situîndu-se între 64 și 66,7% at. bor. Temperaturile de topire congruentă ale borurilor de uraniu sînt următoarele: 2385°C pentru UB_2, 2495°C pentru UB_4 și 2235°C pentru UB_{12}. Temperatura cutecticului dintre UB_2 și UB_4 este situată în apropiere de 2300°C.

Diborura UB_2 cristalizează în sistemul hexagonal, tipul structural AlB_2, grupul spațial $P6/mmm$, cu parametrii $a = 3{,}14$ și $c = 4{,}00$ Å.

UB_4 are structura tetragonală, tip UB_4 ($P4/mbm$), cu parametrii $a = 7{,}075$ și $c = 3{,}979$ Å.

UB_{12} cristalizează în sistemul cubic, tip UB_{12}, grupul spațial $Fm3m$, cu parametrul $a = 7{,}473$ Å.

Existența unei monoboruri de uraniu, UB, cu structură tip NaCl nu a fost confirmată.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor UB_2, UB_4 și UB_{12}:

UB_2:			UB_4:			UB_{12}:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,99	85	001	3,99	47	001	4,32	100	111
2,71	80	100	3,55	46	200	3,74	70	200
2,24	100	101	3,17	73	210	2,65	45	220
1,99	15	002	2,64	70	201	2,26	90	311
1,607	20	102	2,48	100	211	2,16	30	222

14.4. Sistemul binar siliciu-bor

Studiul interacțiunilor între elementele siliciu și bor constituie obiectul a numeroase cercetări, a căror rezultate nu concordă întru totul. Diagrama de faze prezentată în figura II.32 este în prezent cea mai plauzibilă. Fazele binare asupra existenței cărora există certitudine sînt: SiB_4 și SiB_6. Temperatura cutecticului dintre SiB_4 și siliciu este situată în apropiere de 1400°C (1395°C). Tetraborura SiB_4 se descompune la 1269°C în siliciu și SiB_6. Hexaborura se topește incongruent la 1864°C.

Compusul SiB_n, bogat în bor (peste 95% at. B), a fost găsit izostructural cu borul ($a = 11{,}13$ Å și $c = 23{,}83$ Å) și este în consecință o soluție solidă de siliciu în bor.

Existența unui compus Si_2B, izotip cu AlB_2, nu a fost confirmată.

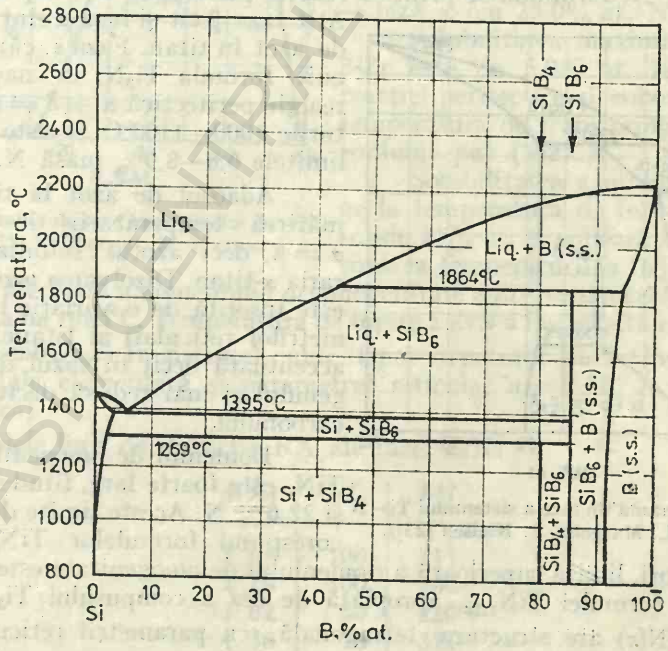


Fig. II.32. Diagrama de faze a sistemului Si—B (R. P. Elliot [11]).

Structura cristalină a tetraborurii SiB_4 este de simetrie trigonală, izotipă cu $B_4C(R\bar{3}m)$. Parametrii reticulari au valorile: $a = 6{,}35$ Å și $c = 12{,}69$ Å.

Hexaborura, SiB_6, cristalizează în sistemul rombic, grupul spațial $Pnn2$ sau $Pnnm$, cu 40 de unități în celula elementară; parametrii reticulari: $a = 14{,}392$; $b = 18{,}267$; $c = 9{,}885$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale borurilor de siliciu:

SiB_4:	d(Å)	I/I_1	hkl	SiB_6:	d(Å)	I/I_1	hkl
	5,05	4	101		11,5	20	110
	4,16	25	012		7,62	20	120
	3,17	20	110		4,92	100	002
	2,758	60	104		4,62	40	202
	2,685	100	021		4,35	70	022
	2,048	10	211		4,23	80	320
	1,609	18	125		4,15	50	122

14.5. Sisteme binare metal-azot

Sistemul titan-azot. Din diagrama de faze (fig. II.33) a sistemului titan-azot rezultă că titanul formează cu azotul o nitrură refractară TiN, avînd un domeniu larg de omogenitate (faza δ), și încă o nitrură, de compoziție Ti_3N, corespunzînd fazei ε.

În sistem au fost puse în evidență patru faze: β, α, ε și δ. Faza peritectoidă β conține la 2020°C aproximativ 1,4% N și ia naștere prin reacția dintre faza α și topitură: $\alpha + \text{liq} \rightleftharpoons \beta$. La aceeași temperatură, faza α este omogenă în limitele 6,5—7,4% N, formîndu-se printr-o reacție peritectică $\delta + \text{liq} \rightleftharpoons \alpha$ la 2350°C. Atît faza β cît și faza α sînt soluții solide de azot în titan. Faza ε, căreia i s-a atribuit formula Ti_3N, ia naștere printr-o reacție peritectică $\alpha + \delta \rightleftharpoons \varepsilon$ la temperaturile 1000—1100°C și este omogenă în limitele 6,8—8,9% masă N.

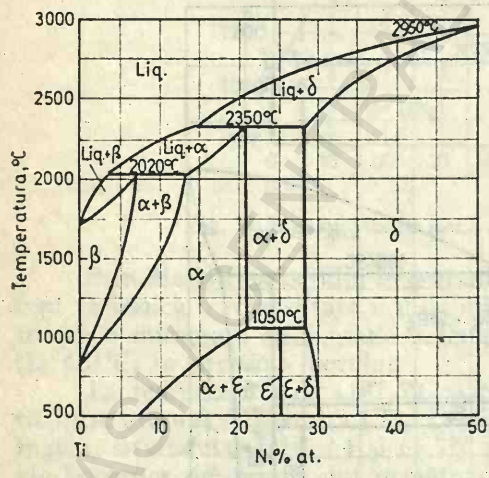


Fig. II.33. Diagrama de faze a sistemului Ti—N (A. Palty, H. Margolin, I. Nielsen [23]).

Adaosul de azot la titan provoacă mărirea temperaturii de transformare $\alpha \rightleftharpoons \beta$, deci azotul stabilizează modificația α-titan. Dizolvarea azotului în titan este însoțită de o variație liniară a parametrilor reticulari ai titanului, ceva mai accentuată decît în cazul dizolvării oxigenului și mai redusă decît la dizolvarea carbonului.

Domeniul de omogenitate al fazei δ, TiN, este foarte larg, fiind situat între 10 și 22,6% N. Aceste limite de concentrații corespund formulelor $TiN_{0,42}$ și $TiN_{1,0}$. După unii autori, limita superioară a domeniului de omogenitate este mai ridicată, corespunzător formulei $TiN_{1,16}$, apropiată de cea a compusului Ti_3N_4.

Faza $Ti_3N(\varepsilon)$ are structura tetragonală, cu parametrii reticulari $a = 4{,}92$ și $c = 5{,}61$ Å.

Faza TiN(δ) cristalizează în sistemul cubic, tip NaCl ($Fm3m$), cu patru unități în celula elementară. Parametrul reticular variază în limitele domeniului de omogenitate între $a = 4{,}212$ și $a = 4{,}233$ Å.

În literatură este descrisă și structura unei faze ε de compoziție Ti_2N, având o rețea tetragonală tip antirutil ($P4_2/mmm$), cu două unități în celula elementară și parametrii $a = 4{,}945$ și $c = 3{,}034$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazei TiN:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,44	75	111
2,12	100	200
1,496	55	220
1,277	25	311
1,223	16	222

Sistemul zirconiu-azot. Diagrama de faze a sistemului zirconiu-azot (fig. II.34) indică existența a trei faze în sistem: soluțiile solide β și α și compusul ZrN. Faza β ia naștere prin reacție peritectică dintr-o topitură conținînd 4,4% at. N și fază α cu 16,8% at. N, la temperatura de 1880°C. La această temperatură faza β conține 5,0% at. N.

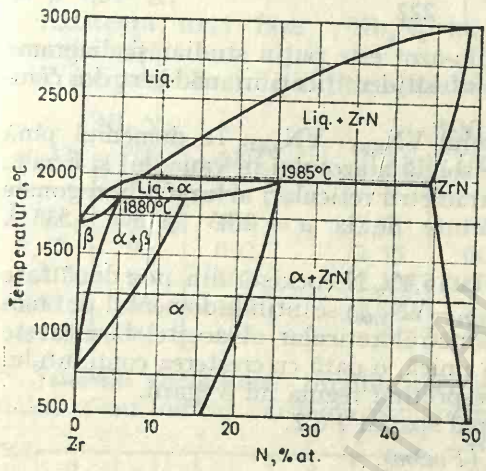


Fig. II.34. Diagrama de faze a sistemului Zr—N (R. Domagala, D. McPherson, M. Hansen [7]).

Adaosul de azot stabilizează modificația α a zirconiului la temperaturi superioare celei de transformare α → β (862°C la zirconiul pur). Soluția solidă α se formează la 1985°C prin reacția peritectică: fază lichidă cu 13,5% at. N + ZrN → → fază α (cu 25,0% at. N).

Solubilitatea maximă a azotului în β-Zr este de 5,0% at. la temperatura reacției peritectice și coboară la zero la temperatura de transformare α → β a zirconiului pur (862°C).

Solubilitatea azotului în α-Zr atinge la temperatura de formare a soluției solide 25% at. și coboară o dată cu micșorarea temperaturii la 16% at. (la 500°C).

Limita inferioară a domeniului de omogenitate a ZrN se situează la 46% at. N, la temperatura de 1985°C. Temperatura de topire a ZrN a fost găsită egală cu 2980°C.

ZrN cristalizează în sistemul cubic, tipul structural NaCl ($Fm3m$), cu patru unități în celula elementară și parametrul reticular $a = 4{,}567$ Å (la compoziția stoechiometrică).

Principalele linii de difracție RX ale fazei ZrN:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,64	100	111
2,29	100	200
1,62	80	220
1,38	70	311
1,32	40	222

Sistemul hafniu-azot. Diagrama de faze a sistemului hafniu-azot încă nu a fost trasată. Studiile experimentale au pus în evidență apariția unei singure nitruri, de compoziție HfN, cu temperatura de topire apropiată de 3300°C. Nitrura de hafniu se prezintă sub forma unei pulberi galben-maronie, posedă conductivitate electrică de tip metalic, cu un coeficient de temperatură extrem de mic.

La compoziția stoechiometrică, HfN, cu structură cubică tip NaCl, are parametrul fundamental $a = 4{,}5118$ Å, densitatea roentgenografică 13,386 g/cm³, densitatea picnometrică de 11,696 g/cm³. Diferența dintre cele două densități indică prezența în concentrație apreciabilă a defectelor structurale în rețeaua nitrurii. Proporția acestor defecte a fost evaluată la 12,63%, pentru o nitrură de hafniu conținînd 4,5% nitrură de zirconiu.

Principalele linii de difracție RX ale HfN:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,62	100	111
2,26	70	200
1,60	40	220
1,365	35	311
1,307	12	222

Sistemul vanadiu-azot. Sistemul vanadiu-azot este puțin studiat și diagrama de faze nu a fost trasată pînă în prezent. Au fost identificați în mod cert doi compuși în acest sistem: V_3N și VN.

Faza β (V_3N) este omogenă în domeniul $VN_{0,37}$—$VN_{0,43}$. În domeniul pînă la $VN_{0,37}$ coexistă două faze: faza α (soluție solidă a azotului în vanadiu) și faza β. O dată cu creșterea conținutului de azot, parametrii reticulari ai fazei β hexagonale cresc în limitele domeniului ei de omogenitate de la $a = 2{,}831$ și $c = 4{,}533$ Å la $a = 2{,}836$ și $c = 4{,}541$ Å.

În domeniul de la 10,5% masă N pînă la 16,4% N coexistă din nou două faze (β și γ), iar de la 16,4 pînă la 21,5% N ($VN_{0,71}$—$VN_{1,00}$) se întinde domeniul de omogenitate al fazei cubice VN (faza γ). Parametrul reticular al acestei faze crește de asemeni, în cadrul domeniului ei de fază unică, o dată cu creșterea conținutului de azot, de la $a = 4{,}063$ la $a = 4{,}128$ Å, respectînd regula lui Vegard.

Faza V_3N este izotipă cu ε-Fe_3N, grupul spațial $P6_32$.

Faza VN are structura de tip NaCl ($Fm3m$).

Principalele linii de difracție RX ale fazelor V_3N și VN:

V_3N: d(Å)	I/I_1	hkl
2,451	20	100
2,265	20	002
2,135	100	101
1,661	40	102
1,414	80	110
1,286	80	103

VN: d(Å)	I/I_1	hk
2,47	100	111
2,14	100	200
1,516	70	220
1,294	50	311
1,237	50	222

Sistemul niobiu-azot. Diagrama de faze a sistemului niobiu-azot prezentată în figura II.35 indică existența a doi compuși chimici: Nb_2N și NbN. Solubilitatea azotului în niobiu este sub 4,8% at. iar faza α, soluție solidă de azot în niobiu, are rețeaua cubică de tip I, cu parametrul foarte apropiat de cel al niobiului pur (3,295 Å).

Faza β, Nb_2N, este omogenă în domeniul $NbN_{0,40}$—$NbN_{0,50}$ și întinde o rețea hexagonală cu repartiție statistică a atomilor de azot în golurile subrețelei metalice. Parametrul *a* al rețelei (a=3,052 Å) nu se modifică în limitele domeniului de omogenitate, iar valoarea parametrului *c* crește de la 4,956 Å ($NbN_{0,40}$) la 4,996 Å ($NbN_{0,50}$).

Faza ε-NbN ($NbN_{0,80}$—$NbN_{1,01}$), stabilă sub temperatura de 1300°C, este izotipă cu faza γ-MoC, avînd o structură hexagonală. Parametrii variază în limitele domeniului de omogenitate între a = =2,953—2,960 Å și c = 11,234—11,257Å.

Deasupra temperaturii de aproximativ 1300°C devine stabilă faza cubică δ-NbN ($NbN_{0,88}$—$NbN_{0,98}$), cu structura tip NaCl. Parametrul reticular al acestei faze variază în funcție de compoziție, între 4,386 și 4,394 Å.

Existența unei faze γ-Nb_3N_4 nu este confirmată.

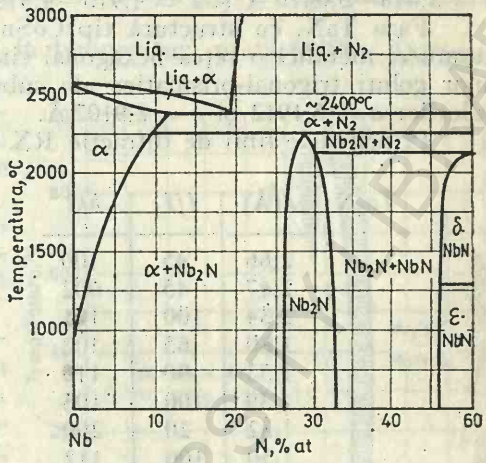


Fig. II.35. Diagrama de faze a sistemului Nb—N (R. P. Elliott, S. Komjathy [9]).

Principalele linii de difracție RX ale nitrurilor de niobiu:

Nb_2N:			δ-NbN:			ε-NbN:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
2,64	80	100	2,74	80	004	2,57	100	111
2,47	90	002	2,55	60	100	2,20	100	200
1,807	90	102	2,307	100	102	1,56	75	220
1,526	100	110	1,872	80	104	1,33	75	311
1,401	100	103	1,487	75	106	1,28	50	222

Sistemul tantal-azot. Studiile roentgenografice efectuate asupra sistemului tantal-azot au indicat existența următoarelor faze: faza α, soluție solidă a azotului, în tantal, faza Ta_2N, omogenă între limitele 25—33% at. N la 1500°C, și faza TaN, cu domeniul de omogenitate $TaN_{0,80}$—$TaN_{0,99}$ (fig. II.36).

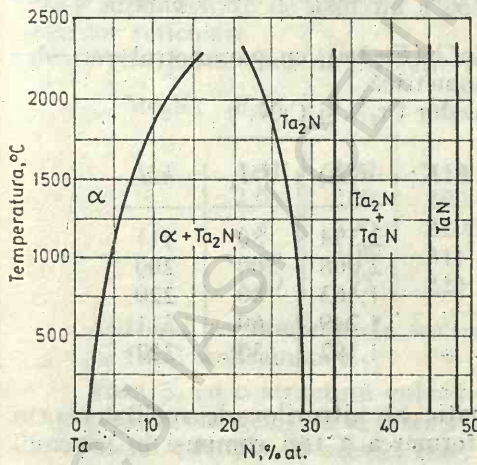


Fig. II.36. Diagrama de faze a sistemului Ta—N (N. Schönberg [33])

Solubilitatea azotului în tantalul metalic este de 2,7% at. N la temperatura camerei și atinge 12% at. N la 2000°C.

Domeniul de omogenitate al fazei Ta_2N are limita superioară egală cu 33% at. N, independent de temperatură; limita inferioară variază de la 23% at. N, la 2000°C, pînă la 28% at. N la temperatura ambiantă.

Limitele domeniului de omogenitate al fazei TaN sînt practic invariabile la temperaturi diferite.

Faza Ta_2N este un exemplu tipic de compus interstițial, avînd atomii meta-

lici dispuși în nodurile unei rețele hexagonal dense și atomii de azot așezați în două goluri octaedrice din centrul celulei elementare. Parametrii fundamentali ai rețelei: $a = 3{,}048-3{,}0476$ Å și $c = 4{,}915-4{,}919$ Å.

Faza TaN, cu structură tip CoSn și grupul spațial $P6/mmm$, întinde prin atomii ei metalici o rețea hexagonal simplă. Atomii de azot se găsesc în centrul unor goluri trigonal-prismatice ale subrețelei metalice. Parametrii reticulari au valorile: $a = 5{,}1912$ și $c = 2{,}9107$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale nitrurilor de tantal:

Ta_2N: d(Å)	I/I_1	hkl	TaN: d(Å)	I/I_1	hkl
2,66	45	100	2,57	100	110
2,47	45	002	2,423	90	101
2,34	100	101	1,922	20	111
1,80	65	102	1,774	70	201
1,53	90	110	1,515	60	300
1,39	100	103	1,467	90	121
1,32	20	200	1,451	20	002
1,30	100	112	1,296	60	220
1,27	90	201	1,266	70	112
1,23	20	004	1,145	60	131

Sistemul crom-azot. Sistemul crom-azot este puțin studiat și diagrama de faze nu a fost trasată pînă în prezent. Solubilitatea azotului în cromul solid este redusă, atingînd la 1100°C 0,04% masă, la 1200°C 0,09% masă, la 1300°C 0,14% masă, iar la 1400°C 0,26% masă.

Absorbția azotului în cromul topit, la o presiune $p_{N_2} = 1$ at, conduce la o soluție saturată cu 4% masă azot.

În sistemul crom-azot s-au identificat două nitruri: Cr_2N și CrN. Faza Cr_2N_x are un domeniu de omogenitate situat între 9,3 și 11,9% masă azot și este o fază interstițială tipică. Structura ei are la bază o rețea hexagonal densă din atomi de crom, în golurile căreia sînt dispuși atomii de azot după o ordine statistică. Parametrii reticulari ai Cr_2N, între limitele domeniului de omogenitate, au valorile: $a = 4{,}816-4{,}769$ Å și $c = 4{,}488-4{,}447$ Å. Tipul structural: NiAs, grupul spațial $P\bar{6}m2$.

Faza CrN_x are structura cubică, tip NaCl ($Fm3m$), cu parametrul reticular de $a = 4{,}156$ Å pentru compoziția stocchiometrică.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor Cr_2N și CrN:

Cr_2N: d(Å)	I/I_1	hkl	CrN: d(Å)	I/I_1	hkl
2,38	25	110	2,394	80	111
2,22	25	002	2,068	100	200
2,10	100	111	1,463	80	220
1,63	30	112	1,249	60	311
1,38	20	221	1,197	30	222

Sistemul molibden-azot. Studiul sistematic al nitrurilor de molibden prin analize roentgenografice a pus în evidență formarea a trei compuși în sistemul Mo—N:

Mo_5N_2, Mo_2N și MoN.

Solubilitatea azotului în molibdenul topit este foarte redusă, iar molibdenul solid practic nu dizolvă azotul, domeniul de omogenitate al fazei α-Mo avînd o lățime ce tinde spre zero. Chiar la un conținut de 0,0008% N în topitura de molibden, la răcirea ei se separă faza Mo_2N.

Faza β, Mo_5N_2, este stabilă numai la temperaturi peste 600°C. Domeniul ei de omogenitate crește o dată cu ridicarea temperaturii (fig. II.37), situîndu-se la 900°C, între 26 și 30% at. azot. Unii autori atribuie astfel acestei faze și formula Mo_3N.

Faza γ, Mo_2N, are domeniul de omogenitate pînă la 800°C de lățime invariabilă, între limitele 33—36% at. azot și se descompune la 895°C.

Faza δ, MoN, are o stabilitate termică redusă, eliminînd azotul din rețeaua ei începînd cu temperatura de 650°C. Limita inferioară a domeniului ei de omogenitate se situează aproape de 50% at. azot; limita superioară nu se cunoaște.

Mo_5N_2 cristalizează în sistemul tetragonal cu parametrii reticulari a=4,188 și c = 4,024 Å.

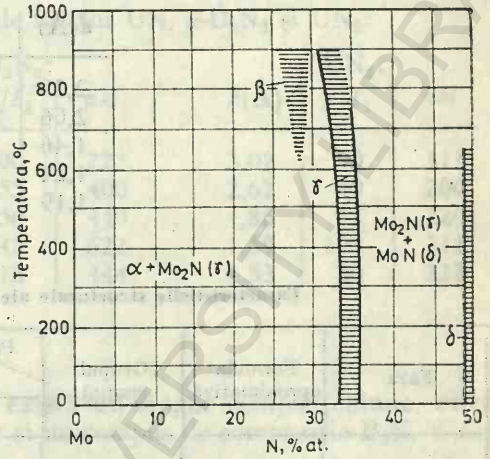


Fig. II.37. Diagrama de faze a sistemului Mo—N (S. Hägg [12])

Mo_2N întinde o rețea cubică cu fețe centrate, grupul spațial $Fm3m$, cu parametrul fundamental a = 4,168 Å.

La studiile privind structura fazei MoN, s-a pus în evidență o discontinuitate în variația parametrilor rețelei hexagonale la creșterea conținutului de azot. În consecință există două nitruri de compoziție apropiată, δ'-MoN și δ''-MoN, avînd aceeași simetrie reticulară, $P\bar{3}m1$, dar o compactitate diferită a subrețelei de azot.

Parametrii reticulari iau valorile: pentru δ'-MoN: a = 5,72 și c = 5,60 Å, iar pentru δ''-MoN: a = 5,665 și c = 5,520 Å. Pătrunderea în rețea a unei cantități suplimentare de azot nu a condus la o creștere, ci la o micșorare a parametrilor reticulari.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor Mo_2N și MoN:

Mo_2N:	d(Å)	I/I_1	hkl	MoN:	d(Å)	I/I_1	hkl
	2,41	100	111		2,83	65	002
	2,08	100	200		2,49	90	200
	1,47	100	220		1,86	100	202
	1,26	100	311		1,44	90	220
	1,20	75	222		1,28	90	222

Sistemul wolfram-azot. În wolfram azotul este practic insolubil, faza α a sistemului fiind wolfram pur.

Faza β, cu o structură cubică de tip F, are compoziția apropiată de W_2N. Domeniul de omogenitate al fazei β se întinde de la 18,2% pînă la 33,3% at. azot. În edificiul cristalin al acestei faze, atomii de wolfram întind rețeaua cubică cu fețele centrate și atomii de azot sînt repartizați în mod statistic în golurile octaedrice ale acestei rețele.

Fazele δ ale sistemului prezintă fenomenul de politipie, conducînd la o serie de șase faze δ, cu rețele hexagonale sau romboedrice. Caracteristicile structurale ale acestor faze se indică în tabelul II.20

Faza β, W_2N, are grupul spațial *Fm3m* și parametrul fundamental 4,118—4,196 Å.

Principalele linii de difracție RX ale fazei β-W_2N:

d(Å)	I/I_1	hkl
2,39	75	111
2,06	100	200
1,46	70	220
1,24	80	311
1,19	50	222

Tabelul II. 20

Caracteristicile structurale ale fazelor δ din sistemul W—N

Faza	Formula aproximativă	Grupul spațial	Parametrii reticulari, Å		Distanțele interatomice, Å	
				C	W—N	N—N
δ_H^I	$W_{1,20}N$	$P6_3/mmc$	2,885	15,40	2,16	2,61
δ_H^{II}	W_2N	$P\bar{3}$	2,89	22,85	2,88	2,89
δ_H^{III}	$W_{0,64}N$	$P6_3/mmc$	2,87	11,00	2,14	2,75
δ_H^{IV}	$W_{0,6}N$	$P6_3$	2,89	10,8	2,16	1,67
δ_R^V	$W_{0,5}N$	$R\bar{3}m$	2,89	16,4	2,92	1,71
δ_R^{VI}	$W_{1,17}N$	$R\bar{3}m$	2,89	23,35	2,13	3,12

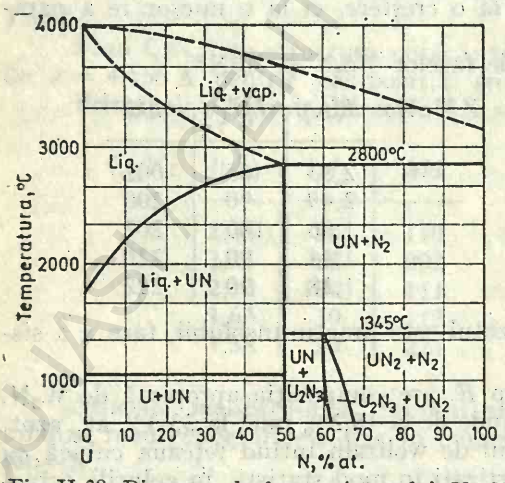


Fig. II.38. Diagrama de faze a sistemului U—N (Nucleonics [44])

Sistemul uraniu-azot. Sistemul uraniu-azot este studiat abia începînd cu deceniul 5 al secolului nostru, stabilindu-se existența a trei compuși între cele două elemente: mononitrura UN, U_2N_3 și dinitrura UN_2. Diagrama de faze provizorie a sistemului este prezentată în figura II.38.

Solubilitatea azotului în uraniul solid este redusă. Topitura metalului dizolvă pînă la 50% at. azot.

Mononitrura uraniului, UN, cristalizează în sistemul cubic tip *F* (structură tip NaCl, *Fm3m*), se topește congruent la temperatura de 2835°C. Parametrul reticular al UN: $a = 4,880$ Å, densitatea 14,32 g/cm³.

Nitrura U_2N_3 apare sub forma a două modificații polimorfe: α-U_2N_3, cu rețeaua cubică de tip I și cu parametrul $a = 10{,}678$ Å, și forma β-U_2N_3, hexagonală, tip Th_2S_3, avînd parametrii reticulari $a = 3{,}69$ și $c = 5{,}83$ Å. Temperatura de transformare $\alpha \rightarrow \beta$ este de 1315°C.

Dinitrura UN_2 are rețeaua cubică, tip CaF_2, cu parametrul fundamental: $a = 5{,}31$ Å și densitatea 11,73 g/cm³.

Principalele linii de difracție RX ale fazelor UN, α-U_2N_3 și UN_2:

UN:			α-U_2N_3:			UN_2:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
2,78	75	111	3,08	100	222	3,02	90	111
2,42	60	200	2,66	55	400	2,62	40	200
1,72	90	220	1,88	50	440	1,86	75	220
1,47	100	311	1,61	45	622	1,59	100	311
1,40	40	222	1,538	12	444	1,53	20	222

14.6. Sisteme binare nemetal-azot

Sistemul bor-azot. În acest sistem există un singur compus chimic, nitrura de bor, BN. În literatură a fost semnalat și un compus de compoziție B_3N, a cărui existență nu a fost confirmată.

Compusul BN apare sub forma a trei modificații polimorfe: α-BN (hexagonală), β-BN (cubică) și γ-BN (romboedrică).

Modificația α-BN are structura cristalină analoagă cu cea a grafitului, constînd din rețele plane cu ochiuri hexagonale, dispuse în paralel în așa fel, încît pe direcția axei c se succed alternativ atomi de bor și atomi de azot (fig. II.39).

Grupul spațial este $P6m2$, celula elementară conținînd două unități BN. Parametrii fundamentali ai rețelei au valorile: $a = 2{,}504$ Å și $c = 6{,}661$ Å, densitatea teoretică este de 2,29 g/cm³. Datorită asemănărilor structurale și a proprietăților fizice cu cele ale grafitului, α-BN este denumită și „grafit alb" sau s-BN (s=stratificat). S-a semnalat și existența unei nitruri hexagonale cu rețeaua perturbată (BN „turbostratică"), care la temperaturi peste 2000°C trece în nitrura α-BN normală. Procesul este asemănător cu cel de grafitizare al carbonului și se aplică la arderea pieselor ceramice din nitrura de bor. În decursul tratamentului termic, materialul trece printr-o gamă variată de stări structurale, situate între nitrura de bor amorfă și α-BN hexagonală.

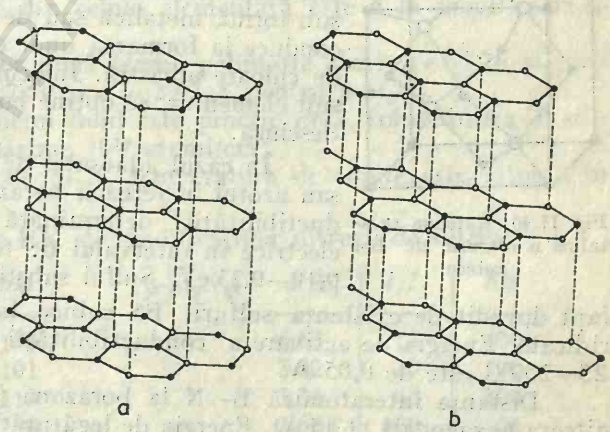


Fig. II.39. Rețelele cristaline ale nitrurilor de bor hexagonale: a. Rețeaua α-BN; b. Rețeaua β-BN

Distanța dintre straturile paralele din rețeaua α-BN este egală cu 3,34%Å, deci mai mică decît în cazul grafitului (3.,40 Å), fapt ce denotă o tărie mai mare a legăturilor dintre straturile nitrurii față de cele ale grafitului.

Repartiția densității electrice în α-BN este de asemeni apropiată de cea din grafit; între rețelele plane se găsesc 15—16% din totalitatea electronilor, ceea ce corespunde la cîte doi electroni pentru fiecare pereche de atomi B—N din nitrură (la grafit cîte un electron de fiecare atom de carbon).

Legătura dintre atomii de bor și azot în rețelele plane este parțial ionică, iar locul nitrurii de bor în seria izoelectronică LiF—BeO—BN—CC este între oxidul de beriliu și grafit. După Pauling, legătura chimică dintre bor și azot în α-BN poate fi privită ca stare de rezonanță între $\rangle B—\ddot{N}\langle$ și $-B^-=N^+\langle$.

Privită în lumina tendinței atomilor de a dobîndi configurații electronice cît mai stabile, formarea nitrurii de bor hexagonale are loc prin cedare preferențială a electronilor s^2p de către atomii de bor, atomilor de azot. Ca rezultat al acestui transfer, borul dobîndește configurația stabilă s^2 și azotul configurația s^2p^6. Determinările experimentale au confirmat prezența unei proporții statistice ridicate a configurației electronice s^2p^6 la atomii de azot, fapt ce condiționează de asemeni natura parțial ionică a legăturilor.

Temperatura de topire a α-BN este situată în apropiere de 3000°C (sub presiune de N_2).

Modificația γ-BN este mai puțin studiată. Structura cristalină a acestei forme polimorfe este romboedrică, asemănătoare cu grafitul β (fig. 39 b), rețelele plane fiind deplasate unele față de altele cu o distanță egală cu latura ochiurilor hexagonale. Această formă a nitrurii de bor este denumită curent R—BN (R — romboedric). Parametrii fundamentali au valorile: $a = 2{,}504$ și $c = 10{,}01$ Å.

Modificația β-BN sau „borazona" cristalizează în sistemul cubic, analog cu diamantul, adică după tipul structural al blendei, ZnS (fig. II.40). Parametrul reticular, $a = 3{,}615$ Å, este cu puțin mai mare decît cel al rețelei diamantului (3,5667 Å). Densitatea teoretică este de 3,45 g/cm³.

Transformarea α-BN în β-BN s-a realizat la presiuni înalte ($4{,}5—7{,}5 \cdot 10^9$ Pa) și temperaturi ridicate (1200—2000°C), pornindu-se de la amestecuri de α-BN și nitruri de litiu sau magneziu, cele din urmă avînd rol de catalizator. Un adaos de beriliu, sub formă metalică sau de sare, în proporție de 0,01—1%, conduce la formarea unor cristale de nitrură cubică tip *p*, de culoare albastră. Înlocuind adaosul de beriliu cu unul de sulf elementar, se obține borazona tip *n*, de culoare galbenă deschisă.

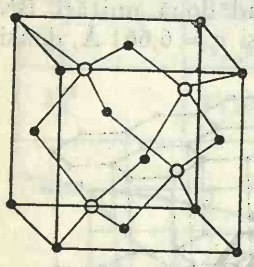


Fig. II.40 Rețeaua cristalină a nitrurii de bor cubice

În cazul adaosului de beriliu, acesta substituie borul sau azotul în rețeaua borazonei; energia de activare a conductibilității, determinată prin măsurarea rezistivității electrice în intervalul de temperatură 25—400°C, este de 0,19—0,23 eV. Sulful substituie azotul în rețeaua nitrurii, fapt dovedit de existența sulfurii BS cubice, formată la temperaturi și presiuni ridicate. Energia de activare a conductibilității borazonei tip *n* în intervalul 25—250°C este de 0,05 eV.

Distanța interatomică B—N la borazona (1,57 Å) este mai mare decît la nitrura hexagonală (1,45 Å). Energia de legătură în nitrura cubică este de 35 kcal/mol, mai mică decît cea din diamant (84,9 kcal/mol). Energia specifică superficială a borazonei este de 4720 erg/cm², deci apropiată de cea a diamantului (5378 erg/cm²).

Schema electronică de formare a borazonei este următoarea: atomii de bor, avînd în starea izolată configurația electronilor de valență s^2p, în urma tranziției $s \rightarrow p$ dobîndesc configurația sp^2, iar apoi, pe seama unui electron acceptat de la

azot, configurația sp^3. În mod corespunzător, atomii de azot suferă transformarea: $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + \overline{p}$ și, prin transferarea electronului $\overline{p}$ către bor, dobîndesc configurația sp^3. În acest mod, în borazonă este prezentă o proporție statistică ridicată de electroni localizați în configurații stabile sp^3, fapt ce stă la baza structurii cubice de tip diamant a acestui compus. Conform datelor experimentale, lățimea zonei interzise pentru borazonă este apropiată de 10 eV, deci β-BN pură este un dielectric.

Principalele linii de difracție RX ale modificației α-BN:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,33	100	002
2,17	16	100
2,06	6	101
1,817	14	102
1,667	6	004
1,552	2	103
1,322	4	104
1,253	6	110

Sistemul siliciu-azot. În sistemul siliciu-azot ia naștere un singur compus chimic: Si_3N_4. Acesta prezintă două modificații polimorfe, α-Si_3N_4 și β-Si_3N_4, ambele de simetrie hexagonală.

Structura fazei β-Si_3N_4 (grupul spațial $P6_3/m$) poate fi derivată din structura fenacitului, Be_2SiO_4, prin înlocuirea atomilor de oxigen și de beriliu cu un număr corespunzător de atomi de azot și siliciu. Fiecare atom de siliciu se găsește în centrul unui tetraedru ușor deformat din atomi de azot, iar celula elementară se leagă prin toate colțurile în așa fel, încît fiecare atom să fie comun la toți tetraedrii din interiorul ei.

Structura α-Si_3N_4 se deosebește de cea a modificației β prin grupul spațial $P3/c$ și prin succesiunea de împachetare pe direcția (001), care la α-Si_3N_4 este de tipul ABCDABCDABCD ..., iar la β-Si_3N_4 de tip ABABAB ...

Numărul unităților chimice din celula elementară este 4 la modificația α- și 2 la β-Si_3N_4.

Parametrii reticulari ai celor două forme polimorfe sînt: $a = 7{,}76$ și $c = 5{,}64$ Å pentru α-Si_3N_4 și $a = 7{,}59$ și $c = 2{,}92$ Å pentru β-Si_3N_4.

Solubilitatea azotului în siliciul solid este practic nulă, solubilitatea în siliciul lichid fiind de ordinul de mărime 10^{19} atomi/cm^3.

Pentru ambele modificații de Si_3N_4 temperatura de topire este situată în apropiere de 1900°C.

Principalele linii de difracție RX ale modificațiilor nitrurii de siliciu:

α-Si_3N_4: d(Å)	I/I_1	hkl	β-Si_3N_4: d(Å)	I/I_1	hkl
6,69	8	100	6,63	18	100
4,32	50	101	3,82	20	110
3,88	30	110	3,31	85	200
3,37	30	200	2,668	100	101
2,893	85	201	2,492	100	210
2,599	75	102	2,180	35	201
2,547	100	210	1,827	20	310
2,320	60	211	1,753	70	301
2,158	30	202	1,593	20	221
2,083	35	301	1,512	35	320

Sistemul titan-siliciu. Se cunosc șase siliciuri de titan: Ti_3Si, Ti_5Si_3, Ti_5Si_4 rombic, Ti_5Si_4 hexagonal, TiSi și $TiSi_2$ (fig. II.41).

Solubilitatea siliciului în α-Ti și β-Ti este sub 0,7% at. la 800°C, în jur de 3,35% at. la 1000°C și aproape 5% at. la 1200°C.

Compusul Ti_3Si se formează prin reacție peritectică la 1170°C, domeniul lui de omogenitate fiind foarte mic. Ti_3Si cristalizează în sistemul tetragonal, tipul structural Ti_3P, grupul spațial $P4_2/n$, cu parametrii reticulari: $a = 10{,}39$ și $c = 5{,}17$ Å.

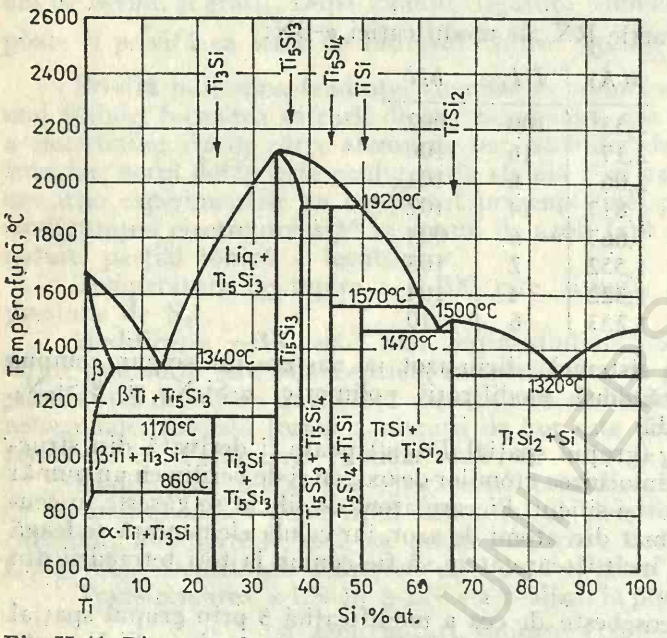


Fig. II.41. Diagrama de faze a sistemului Ti—Si (V. N. Svecinikov, [38]).

Ti_5Si_3 se topește congruent la 2130°C și formează cu titanul un eutectic la 13,7% at. siliciu și temperatura de 1340°C. Ti_5Si_3 pură cristalizează în sistemul tetragonal, fiind izomorf cu Ti_5Sn_3. În prezența unor impurități de bor, carbon sau oxigen se stabilizează structura hexagonală de tip Mn_5Si_3 (fază Nowotny) cu grupul spațial $P6_3/mcm$. Parametrii celulei hexagonale sînt: $a = 7{,}465$ și $c = 5{,}162$ Å.

Siliciura Ti_5Si_4 există sub forma a două modificații polimorfe: una rombică (*Pbnm*), cu $a = 6{,}645$; $b = 6{,}506$ și $c = 12{,}69$ Å și una tetragonală ($P4_12_12$), cu $a = 7{,}133$ și $c = 12{,}997$ Å). Ti_5Si_4 se topește incongruent la 1920°C.

Compusul TiSi cristalizează în sistemul rombic, tip FeB (*Pnma*), cu $a = 6{,}544$; $b = 3{,}638$ și $c = 4{,}997$ Å, în cazul obținerii prin procedeul Van Arkel (depunere din fază de vapori). Pe un monocristal rombic de TiSi, crescut din topitură s-au determinat parametrii reticulari $a = 18{,}74$; $b = 7{,}081$ și $c = 3{,}596$ Å (grupul spațial: *Cmmm*). TiSi se topește incongruent la 1570°C.

$TiSi_2$ se topește congruent la 1500°C și formează un eutectic cu siliciul la ~ 86% at. Si și temperatura de 1330°C. Structura disiliciurii de titan este rombică, cu grupul spațial *Cmcm* și parametrii $a = 3{,}62$; $b = 13{,}76$ și $c = 3{,}655$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de titan mai importante:

TiSi:			Ti_5Si_3 (hex.)			$TiSi_2$:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,19	20	021	3,220	8	200	3,19	20	021
2,84	15	130	2,569	14	002	2,84	15	130
2,29	80	060	2,412	45	210	2,29	80	060
2,23	100	131	2,385	30	102	2,23	100	131
2,19	15	150	2,198	100	211	2,19	15	151
1,935	20	061	2,145	40	300	1,935	20	061
1,81	35	200	2,113	100	112	1,810	35	200

Sistemul zirconiu-siliciu. În sistemul binar zirconiu-siliciu apar următorii compuși: Zr_4Si, Zr_2Si, Zr_3Si_2, Zr_5Si_3, Zr_5Si_4, Zr_6Si_5, ZrSi, $ZrSi_2$.

Solubilitatea siliciului în ambele modificații ale zirconiului metalic este scăzută: în α-Zr nu depășește 0,3% at. Si, iar în β-Zr concentrația maximă este de 0,65% at. Si (fig. II.42).

Eutecticul bogat în zirconiu este situat la 8,7—9,1% at. Si și temperatura de 1610°C. Compusul Zr_4Si se descompune peritectic la 1630°C. Structura cristalină a acestei faze (după unii autori compoziția ei se apropie de Zr_3Si) este hexagonală.

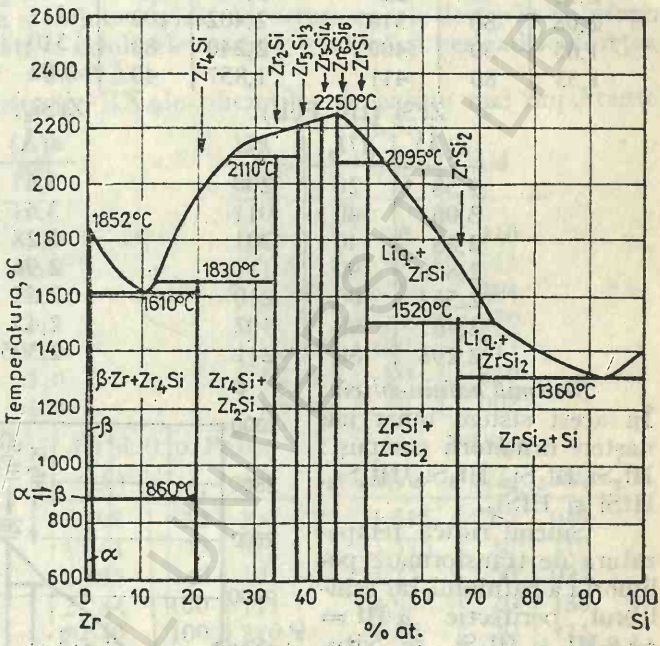


Fig. II.42. Diagrama de faze a sistemului Zr-Si (G.V. Samsonov [31])

Zr_2Si se topește incongruent la 2110°C; structura cristalină a acestei faze este tetragonală, de tipul $CuAl_2$, grupul spațial $I4/mcm$, cu parametrii $a = 6{,}612$ și $c = 3{,}714$ Å.

Siliciura Zr_3Si_2 cristalizează în sistemul tetragonal, după tipul U_3Si_2 ($P4/mbm$), cu constantele de rețea $a = 7{,}082$ și $c = 3{,}714$ Å.

Faza Zr_5Si_3, cu structură hexagonală, tip Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$), este stabilizată prin prezența unor impurități de carbon, oxigen sau azot, deci este o fază Nowotny (denumire dată după H. Nowotny — autorul unor serii de studii sistematice asupra compușilor refractari neoxidici). Parametrii reticulari ai fazei Zr_5Si_3: $a = 7{,}886$ și $c = 5{,}558$ Å.

Compusul Zr_5Si_4 cristalizează în sistemul tetragonal, reprezentînd un tip structural aparte. Grupul spațial este $P4_12_12$, parametrii fundamentali: $a = 7{,}122$ și $c = 13{,}00$ Å. Celula elementară conține patru unități, cu atomii de siliciu împerechiați, doi cîte doi sub formă de haltere. Temperatura de topire congruentă a acestei faze, 2250°C, este cea mai ridicată temperatură solidus din sistem.

Monosiliciura ZrSi apare sub formă a două modificații polimorfe, ambele de simetrie rombică. Forma de temperatură ridicată (cu topire incongurentă la 2095°C) cristalizează după tipul structural CrB (grupul spațial $Cmcm$), iar forma de temperatură joasă după tipul FeB (grupul spațial $Pbnm$). Parametrii reticulari sînt pentru structura tip CrB: $a = 3{,}762$; $b = 9{,}912$; $c = 3{,}754$ Å și pentru structura de tip FeB: $a = 6{,}981$; $b = 3{,}786$; $c = 5{,}301$ Å.

Disiliciura de zirconiu, $ZrSi_2$, se topește incongruent la 1520°C, avînd structura rombică de tip propriu cu simetria reticulară $Cmcm$. Parametrii reticulari au valorile: $a = 3{,}724$; $b = 14{,}76$ și $c = 3{,}67$ Å.

Eutecticul situat în partea spre siliciu a sistemului (90,7% at. Si) are temperatura de topire apropiată de 1360°C.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de zirconiu mai importante:

Zr_2Si:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,28	30	200
2,67	35	002
2,60	100	211
2,32	35	220
2,08	80	310
1,65	30	400
1,53	80	411

Zr_3Si_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,15	40	210
2,979	40	111
2,557	100	201
2,500	40	220
2,402	100	211
2,240	80	310
1,857	40	002

Zr_5Si_3:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,93	30	110
3,41	40	200
3,21	50	111
2,78	30	002
2,58	80	210
2,34	80	211
2,27	100	112

ZrSi (tip FeB):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,58	20	200
3,06	40	011
2,88	40	201
2,806	90	111
2,564	100	210
2,467	90	102
2,298	80	211

$ZrSi_2$:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,67	20	040
3,61	30	110
3,28	40	021
2,96	25	130
2,57	20	111
2,45	30	060
2,305	100	131

Sistemul hafniu-siliciu. În acest sistem binar iau naștere următorii compuși: Hf_2Si, Hf_5Si_3, Hf_3Si_2, Hf_5Si_4, HfSi și $HfSi_2$.

Siliciul ridică temperatura de transformare polimorfă a hafniului, iar echilibrul peritectic α-Hf $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ β-Hf + Hf_2Si se situează la 1820°C. Temperatura eutecticului bogat în hafniu este de 2050°C (fig. II.43).

Compusul Hf_2Si se topește incongruent, are structura tetragonală de tip $CuAl_2$ și parametrii $a =$ $= 6,48$ și $c = 5,21$ Å (grupul spațial $I4/mcm$).

Siliciura Hf_5Si_3 cristalizează în sistemul hexagonal, tipul structural Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$), cu parametrii $a = 7,890$ și $c = 5,558$ Å.

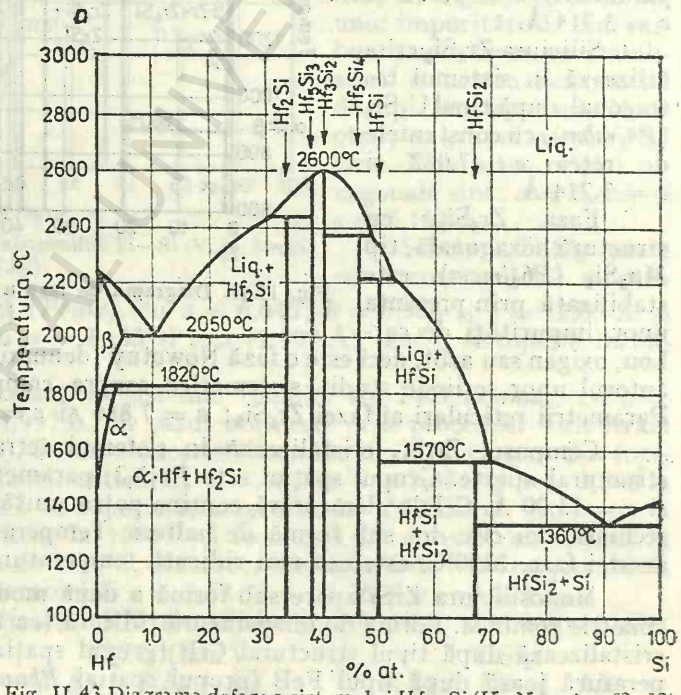


Fig. II.43. Diagrama de fază a sistemului Hf—Si (H. Nowotny [2,]2)

Temperatura de topire incongruentă a acestei faze este apropiată de 2500°C. Se presupune că siliciura Hf_5Si_3 este stabilă doar în prezența unor impurități de carbon sau azot (fază Nowotny). O siliciură Hg_5Si_3 pură s-a descompus la 1500 sau 1600°C în Hf_2Si și Hf_3Si_2.

Hf_3Si_2 se topește congruent la o temperatură de peste 2600°C. Structura cristalină a acestui compus este tetragonală de tip U_3Si_2 ($P4/mbm$) cu două unități în celula elementară. Constantele de rețea au valorile: $a = 7,000$ și $c = 3,714$ Å.

Compusul Hf_5Si_4 este izostructural cu Zr_5Si_4 (grupul spațial $P4_12_12$), conținînd patru unități în celula elementară tetragonală. Parametrii fundamentali sînt: $a = 7{,}04$ și $c = 12{,}83$ Å.

Monosiliciura de hafniu, HfSi, cristalizează în sistemul rombic, tipul structural FeB (*Pnma*), cu patru unități în celula elementară și parametrii reticulari $a = 6{,}855$; $b = 3{,}753$; $c = 3{,}191$ Å. După unii autori există și o formă polimorfă de tip CrB, ca modificație de temperatură ridicată a monosiliciurii.

Faza $HfSi_2$ ia naștere prin reacție peritectică la 1570°C și are un mic deficit de siliciu față de compoziția stoechiometrică. Structura ei este de tip $ZrSi_2$, grupul spațial *Cmcm*, cu patru unități în celula elementară rombică și pericadele de rețea: $a = 3{,}677$; $b = 14{,}550$ și $c = 3{,}649$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de hafniu mai importante:

Hf_2Si:

d(Å)	I/I_1	hkl
4,57	30	110
3,24	30	200
2,60	40	002
2,53	100	211
2,29	40	220
2,05	70	310
1,62	40	400

Hf_3Si_2:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,11	70	210
2,943	70	111
2,530	100	201
2,469	50	220
2,379	100	211
2,210	80	310
1,835	60	002

Hf_5Si_3:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,94	50	110
3,42	60	200
3,22	80	111
2,78	50	002
2,57	100	210
2,35	100	211
2,28	100	112

HfSi (tip FeB):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,398	30	200
3,044	70	011
2,855	40	201
2,784	100	111
2,540	100	210
2,285	100	211
2,039	70	112

$HfSi_2$:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,615	25	040
3,575	30	110
3,25	50	023
2,93	20	130
2,55	20	111
2,41	20	060
2,28	100	131

Sistemul vanadiu-siliciu. Diagrama de faze a sistemului vanadiu-siliciu este prezentată în figura II.44. În sistem există patru eutectice: între V și V_3Si la 13,0% at. Si și temperatura de topire 1800°C; $V_3Si + V_5Si_3$ la 28% at. Si și temperatura de 1890°C; $V_5Si_4 + VSi_2$ la 59% at. Si și temperatura 1640; $VSi_2 +$ + Si la 97% at. Si și temperatura de 1375°C.

Solubilitatea siliciului în vanadiu atinge la temperatura eutectică 8,7% at. Si și scade o dată cu micșorarea temperaturii sub 4,5 at. Si.

Siliciura V_3Si se topește congruent la 1 935°C. Structura cristalină a acestei siliciuri este cubică, de tip Cr_3Si *(Pm3n)*, cu parametrul $a = 4{,}721$ Å. Domeniul de omogenitate al fazei V_3Si este foarte îngust, 24—25% at. Si. La temperaturi peste 1 500°C, domeniul de omogenitate se lărgește înspre partea vanadiului.

Compusul V_5Si_3 în stare pură cristalizează în sistemul tetragonal (tip W_5Si_3), cu grupul spațial *I4/mcm* și parametrii reticulari $a = 9{,}429$ și $c = 4{,}757$ Å. În prezența carbonului se stabilizează structura hexagonală tip Mn_5Si_3 (fază Nowotny), cu grupul spațial $P6_3/mcm$ și parametrii $a = 7{,}135$ și $c = 4{,}842$ Å. V_5Si_3 se topește congruent la 2150°C.

Faza V_5Si_4 se topește incongruent la 1670°C, descompunîndu-se în V_5Si_3 și topitură cu 57% at. Si.

Faza VSi_2 are structura hexagonală, de tip $CrSi_2$ ($P6_222$), cu parametrii fundamentali $a = 4{,}571$ și $c = 6{,}372$ Å. Temperatura de topire congruentă a VSi_2 este de 1680°C.

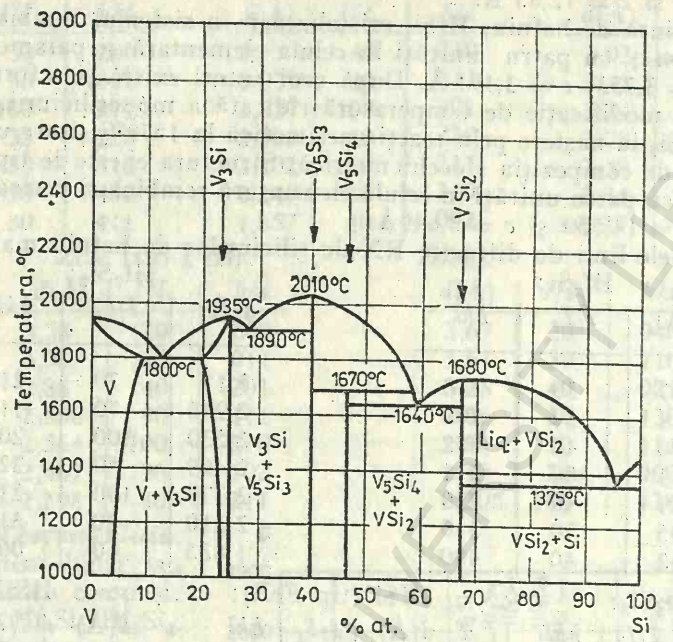


Fig. II.44. Diagrama de faze a sistemului V—Si (I. Kocerjinskii [16]).

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de vanadiu:

V_3Si: d(Å)	I/I_1	hkl
2,361	50	200
2,111	100	210
1,927	70	211
1,362	50	222
1,309	70	320
1,261	80	321
1,181	60	400

V_5Si_3 (tetr.): d(Å)	I/I_1	hkl
2,377	40	002
2,284	70	321
2,215	30	330
2,120	70	202
2,103	80	420
2,059	100	411
1,935	70	222

V_5Si_3 (hex.): d(Å)	I/I_1	hkl
3,08	10	200
2,416	30	002
2,333	50	210
2,255	30	102
2,103	100	211
2,090	50	300
2,004	80	112

VSi_2: d(Å)	I/I_1	hkl
3,37	14	101
2,48	4	102
2,28	20	110
2,15	100	111
2,13	20	003
1,98	8	200
1,86	50	112

Sistemul niobiu-siliciu. Conform diagramei de faze prezentate în figura II.45 în sistemul binar niobiu-siliciu există compușii Nb_3Si, Nb_5Si_3 și $NbSi_2$. Solubilitatea siliciului în niobiu este de numai 0,3% at. Si la 1000°C și atinge 2,3 at. Si la temperatura eutectică de 1943°C.

Compusul Nb_3Si a fost obținut sub două forme polimorfe: o formă cubică, tip Cu_3Au ($Pm3m$), cu parametrul $a = 4{,}211$ Å și o modificație hexagonală tip Ti_3P, cu grupul spațial $P4_2/n$, opt unități în celula elementară și parametrii $a = 10{,}23$ și $c = 5{,}19$ Å. Nb_3Si se topește incongruent la 1945°C.

Siliciura Nb_5Si_3 în stare pură prezintă două forme polimorfe tetragonale: o formă de temperatură ridicată, β-Nb_5Si_3, cu structura tip W_5Si_3 ($I4/mcm$) și parametrii $a = 10{,}00$ și $c = 5{,}07$ Å și o formă de temperatură joasă, α-Nb_5Si_3, cu structură de tip Cr_5B_3 ($I4/mcm$) și parametrii $a = 6{,}570$ și $c = 11{,}884$ Å. Temperatura de transformare $\alpha \rightleftarrows \beta$ este apropiată de 2000°C. Cu un mic adaos de carbon se stabilizează faza Nb_5Si_3 avînd structura hexagonală tip Mn_5Si_3 (fază Nowotny), cu parametrii $a = 7{,}536$ și $c = 5{,}248$ Å.

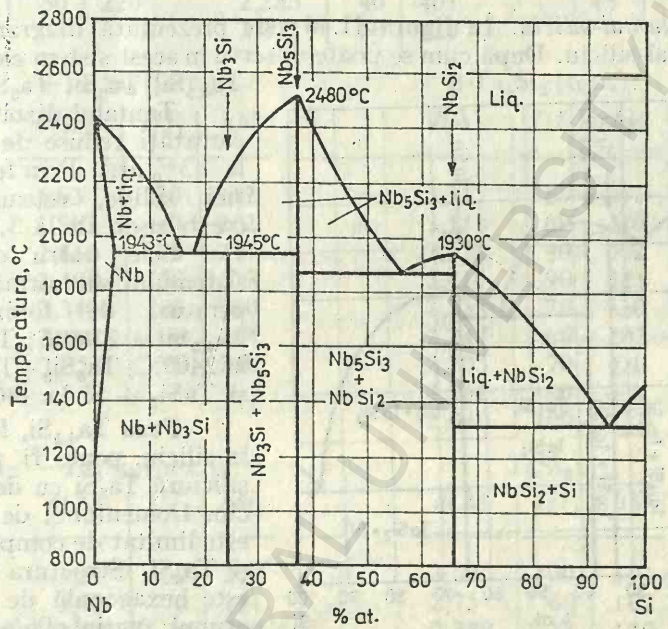


Fig. II.45. Diagrama de faze a sistemului Nb — Si (D. R. Deardorff, Siemens și Romans [6]).

Faza β-Nb_5Si_3 se topește congruent la 2480°C.

Disiliciura de niobiu, $NbSi_2$, cristalizează în sistemul hexagonal după tipul structural $CrSi_2$ ($P6_222$), avînd parametrii $a = 4{,}795$ și $c = 6{,}589$ Å. $NbSi_2$ se topește congruent la 1930°C și formează cu siliciul un eutectic la $\sim$ 1300°C.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de niobiu:

Nb_3Si (cub):			α-Nb_5Si_3 (tetr.):			β-Nb_5Si_3 (tetr.):		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
4,20	60	100	3,67	20	112	3,35	60	211
2,97	60	110	2,87	40	202	3,165	60	310
2,424	100	111	2,85	70	211	2,530	60	002
2,101	80	200	2,51	100	213	2,432	90	321
1,881	40	210	2,326	30	220	2,260	70	202
1,717	40	211	2,212	70	204	2,238	80	420
1,487	80	220	2,076	70	310	2,189	100	411
						2,091	80	222

BCU CLUJ-NAPOCA BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Nb_5Si_3 (hex.):			$NbSi_2$:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,256	30	200	3,52	70	101
3,045	50	111	2,537	30	102
2,460	50	210	2,401	20	110
2,432	50	102	2,255	100	111
2,234	100	211	2,199	35	003
2,174	50	300	2,079	20	200
2,152	80	112	1,941	65	112

Sistemul tantal-siliciu. În figura II.46 este prezentată diagrama de faze a sistemului tantal-siliciu. După cum se poate observa în acest sistem există compușii: $Ta_{4,5}Si$, Ta_2Si, Ta_5Si_3 și $TaSi_2$.

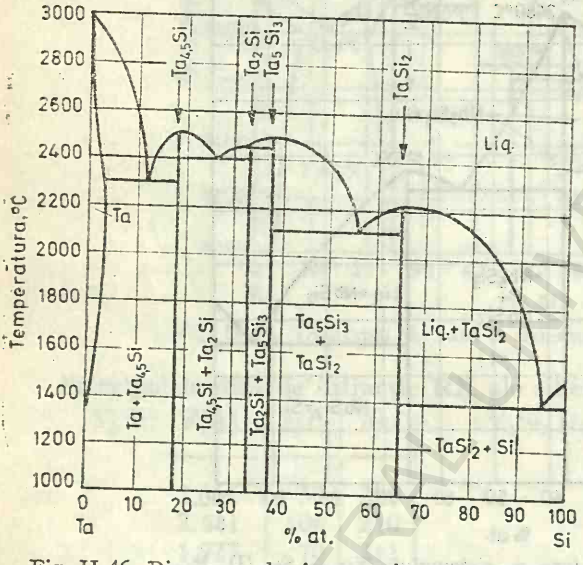


Fig. II.46. Diagrama de faze a sistemului Ta—Si (R. Kieffer [15])

Tantalul dizolvă la 1800°C cantități reduse de siliciu (pînă la 1,3% at.). Prin formarea soluției solide, rețeaua tantalului crește ușor, de la 3,30 la 3,31 Å.

Cele patru eutectice ale sistemului au următoarele temperaturi de topire: α-Ta + $Ta_{4,5}Si$ la 2300°C; $Ta_{4,5}Si + Ta_2Si$ la 2400°C; $Ta_5Si_3 + TaSi_2$ la 2100C și $TaSi_2$ + Si la 1400°C.

Faza $Ta_{4,5}Si$, foarte săracă în siliciu, poate fi privită ca o siliciură Ta_3Si cu deficit de siliciu. Domeniul ei de omogenitate este limitat de compozițiile Ta_5Si și Ta_4Si. Structura fazei $Ta_{4,5}Si$ este hexagonală de tip Ni_3Sn, grupul spațial $P6/mmc$, cu parametrii reticulari $a = 6{,}105$ și $c = 4{,}918$ Å. A fost obținută și o fază $Ta_{4,5}Si$ avînd structura tetragonală de tip Ti_3P ($P4_2/n$), avînd parametrii $a = 10{,}19$ și $c = 5{,}17$ Å. $Ta_{4,5}Si$ se topește congruent la ~ 2510°C.

Faza Ta_2Si are un domeniu de omogenitate foarte îngust, se topește incongruent și este izomorfă cu Ta_2B. Structura Ta_2Si este tetragonală de tip $CuAl_2$ ($I4/mcm$), cu parametrii de rețea $a = 6{,}157$ și $c = 5{,}039$ Å.

Faza Ta_5Si_3 se topește congruent la temperatura de 2500°C și apare sub forma a două modificații tetragonale. Forma de temperatură înaltă, β—Ta_5Si_3, cristalizează după tipul structural W_5Si_3 ($I4/mcm$), cu parametrii $a = 9{,}88$ și $c = 5{,}06$ Å. Forma de temperatură joasă, α-Ta_5Si_3, are structura tip Cr_5B_3 ($I4/mcm$), cu parametrii $a = 6{,}516$ și $c = 11{,}873$ Å. Impurități de C, N, O stabilizează faza Ta_5Si_3 hexagonală tip Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$), o fază Nowotny, cu parametrii $a = 7{,}474$ și $c = 5{,}224$ Å.

Disiliciura de tantal $TaSi_2$ se topește congruent la 2200°C; structura fazei este hexagonală, de tip $CrSi_2$ ($P6_222$) cu constantele de rețea $a = 4{,}783$ și $c = 6{,}565$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de tantal:

$Ta_{4,5}Si$ (hex.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,60	30	101
3,04	20	110
2,62	50	200
2,45	50	002
2,32	100	201
1,60	50	202
1,52	50	220

$Ta_{1,5}Si$ (tetr.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,63	40	201
2,735	60	311
2,479	100	321
2,434	80	112
2,400	50	330
2,305	40	202
2,285	40	401
2,277	50	420

Ta_2Si :

d(Å)	I/I_1	hkl
4,31	30	110
3,06	40	200
2,51	40	002
2,41	100	211
2,18	40	310
1,94	50	312
1,45	40	400

α-Ta_5Si_3 (tetr.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,63	30	112
2,862	40	202
2,816	70	211
2,490	50	213
2,340	100	220
2,192	60	204
2,054	70	310

β-Ta_5Si_3 (tetr.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,31	60	211
3,111	60	310
2,532	40	002
3,410	90	321
2,333	70	330
2,247	60	202
2,205	70	420
2,162	100	411
2,049	100	222

Ta_5Si_3 (hex.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,21	50	200
3,02	70	111
2,44	70	210
2,41	70	102
2,21	100	211
2,15	50	300
2,13	100	112

$TaSi_2$:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,50	100	101
2,75	60	102
2,389	18	110
2,246	95	111
2,187	30	003
2,070	35	200
1,932	65	112

Sistemul crom-siliciu. Diagrama de faze a sistemului crom-siliciu este redată în figura II.47. Compușii identificați în acest sistem sînt: Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi, $CrSi_2$.

Cromul dizolvă în stare solidă pînă la 1,8% at. Si la temperatura ambiantă. Prin aceasta, rețeaua metalică suferă o contracție. La temperatura eutecticului de la 1700°C, solubilitatea siliciului în crom atinge 5,5% at. Si.

Siliciul, la rîndul său, nu dizolvă cromul în stare solidă.

Faza Cr_3Si, cu o rețea cristalină cubică de tip β-W ($Pm3n$), are un domeniu de omogenitate relativ larg, care la 1000°C se situează între 22,5 și 25,5% at. Si. Parametrul reticular al fazei Cr_3Si variază între 4,576 și 4,563, o dată cu creșterea concentrației siliciului. Cr_3Si se topește congruent la 1770°C.

Structura compusului Cr_5Si_3 în stare pură este tetragonală, de tip W_4Si_3 ($I4/mcm$), cu patru unități în celula elementară; parametrii reticulari au valorile $a = 9{,}170$ și $c = 4{,}636$ Å. Modificația hexagonală de Cr_5Si_3 (fază Nowotny) se

stabilizează în prezența unor impurități de azot sau oxigen. Parametrii acestei modificații (tip Mn_5Si_3, grupul spațial $P6_3/mcm$) sînt $a = 6{,}993$ și $c = 4{,}725$ Å. Cr_5Si_3 se topește congruent la 1720°C. Între Cr_3Si și Cr_5Si_3 se formează un eutectic la 1680°C.

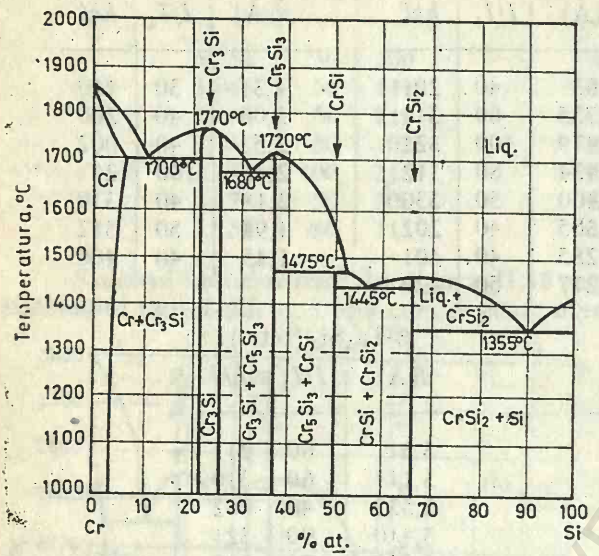


Fig. II.47. Diagrama de faze a sistemului Cr—Si (B. K. Voronov [41])

Monosiliciura de crom cristalizează în sistemul cubic, tip FeSi, grupul spațial $P2_13$, cu patru molecule în celula elementară și parametrul reticular $a = 4{,}629$ Å. CrSi se topește incongruent la 1475°C.

Faza $CrSi_2$ este omogenă în limitele compozițiilor $CrSi_{1,90}$ și $CoSi_{2,03}$ (la 1100°C). La micșorarea temperaturii, domeniul de omogenitate se lărgește, deplasîndu-se înspre partea siliciului; la 600°C limitele sînt $CrSi_{1,99}$ și $CrSi_{2,29}$. Structura disiliciurii este hexagonală de tip propriu (grupul spațial $P6_222$) cu parametrii reticulari a=4,431 și c=6,364 Å.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor Cr_3Si și $CrSi_2$:

Cr_3Si: d(Å)	I/I_1	hkl
3,22	14	110
2,279	25	200
2,039	100	210
1,8610	50	211
1,3156	10	222
1,2641	12	320
1,2179	20	321

$CrSi_2$: d(Å)	I/I_1	hkl
3,28	30	101
2,449	10	102
2,216	10	110
2,123	10	003
2,090	100	111
1,817	60	112
1,533	10	113

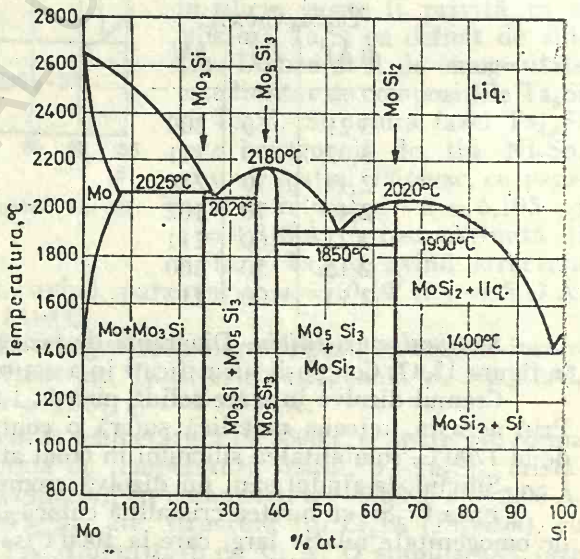


Fig. II.48. Diagrama de faze a sistemului Mo—Si (V. N. Svecinikov [37])

Sistemul molibden-siliciu. În sistemul binar molibden-siliciu iau naștere trei compuși: Mo_3Si, Mo_5Si_3 și $MoSi_2$ (fig. II.48).

La 1820°C, molibdenul solid dizolvă pînă la 3,35% at. Si, iar la temperatura eutecticului de la 2020°C, solubilitatea siliciului în molibden atinge 9% at. Si. La temperaturi mai joase, solubilitatea se reduce mult, fiind de 0,8% at. Si la 1430°C și 0,15% at. Si la 1200°C.

Faza Mo_3Si este practic lipsită de un domeniu de omogenitate. Între Mo_3Si și Mo_5Si_3 se formează un eutectic la 26,4% at. Si și temperatura de topire 2020°C. Alte eutectice în sistem sînt: $Mo_5Si_3 + MoSi_2$ la 54,0% at. Si și temperatura de 1900°C; $MoSi_2 + Si$ la 98,5% at. Si și temperatura de 1400°C.

Mo_3Si se formează prin reacție peritectică la 2025°C și cristalizează în sistemul cubic, tip β-W. Grupul spațial este *Pm3n*, parametrul reticular 4,890.

Faza Mo_5Si_3 are un domeniu de omogenitate de mică lățime (37,0—40,35% at. Si la 1700°C), se topește congruent de la 2180°C și are structura tetragonală centrată intern de tip W_5Si_3 (*I4/mcm*), cu parametrii $a = 9{,}642$ și $c = 4{,}905$ Å. Cu mici adaosuri de carbon se stabilizează o fază Nowotny, Mo_5Si_3, cu structură hexagonală tip Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$), și parametrii reticulari: $a = 7{,}280$ și $c = 4{,}992$ Å.

Compusul $MoSi_2$ se topește congruent la 2020°C și prezintă fenomenul de dimorfism: deasupra temperaturii de 1850—1900°C există forma β-$MoSi_2$, avînd structura hexagonală de tip $CrSi_2$ ($P6_222$), cu parametrii $a = 4{,}642$ și $c = 6{,}529$ Å; sub 1850°C apare α-$MoSi_2$ cu o structură tetragonală de tip propriu ($I4/mmm$) și parametrii reticulari $a = 3{,}203$ și $c = 7{,}855$ Å.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de molibden:

Mo_3Si:

d(Å)	I/I_1	hkl
3,46	18	110
2,45	17	200
2,19	100	210
2,00	45	211
1,41	18	222
1,36	32	320
1,31	21	321

Mo_5Si_3 (tetr.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,23	20	211
3,04	20	310
2,443	10	002
2,406	30	400
2,342	60	321
2,104	70	420
1,966	100	411

Mo_5Si_3 (hex.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,61	10	110
3,15	40	200
2,94	50	111
2,495	30	002
2,387	70	210
2,315	50	102
2,156	100	211

$MoSi_2$(hex.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,98	10	100
3,37	50	101
2,53	25	102
2,359	16	110
2,169	100	111
1,992	16	200
1,882	40	112

$MoSi_2$ (tetr.):

d(Å)	I/I_1	hkl
3,92	46	002
2,96	96	101
2,26	70	110
2,02	100	103
1,96	40	112
1,60	30	200
1,48	20	114

Sistemul wolfram-siliciu. Diagrama de faze a sistemului wolfram-siliciu este prezentată în figura II.49. În acest sistem nu apar decît doi compuși: W_5Si_3 și WSi_2.

Stabilitatea siliciului în wolframul solid atinge 2,35% at. la temperatura de 2000°C și coboară la micșorarea temperaturii.

Eutecticul $W + W_5Si_3$ ia naștere la 31,5% at. Si și se topește la 2180°C; eutecticul $W_5Si_3 + WSi_2$ este situat la 59,5% at. Si și la temperatura de 2010°C. Eutecticul $WSi_2 + Si$ se formează la 1390°C și la 99,2% Si.

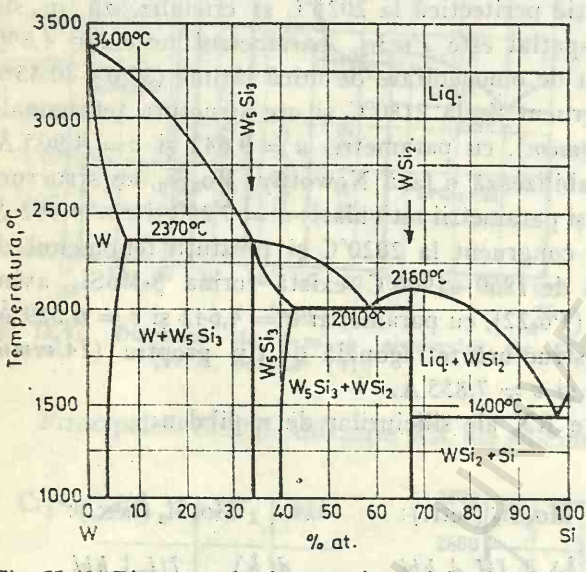


Fig. II.49. Diagrama de faze a sistemului W—Si (I. A. Kocerjinskii [17])

Faza W_5Si_3 se topește incongruent la 2370°C, iar domeniul ei de omogenitate este de 25% at. Si la 1800°C. Structura W_5Si_3 este tetragonală de tip propriu (*I4/mcm*), cu laturile celulei elementare egale cu: $a = 9{,}605$ și $c = 4{,}964$ Å. Cu adaosuri mici de carbon sau azot devine stabilă faza W_5Si_3 hexagonală (fază Nowotny) de tip Mn_5Si_3 (*P6₃/mcm*), avînd parametrii reticulari $a = 7{,}19$ și $c = 4{,}85$ Å.

Disiliciura de wolfram, WSi_2, are structura tetragonală de tip $MoSi_2$ (*I4/mmm*), cu constantele de rețea $a = 3{,}211$ și $c = 7{,}868$ Å. Temperatura de topire a WSi_2 este de 2160°C.

Principalele linii de difracție RX ale siliciurilor de wolfram:

W_5Si_3 (tetr.):			W_5Si_3 (hex.):			WSi_2:		
d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl	d(Å)	I/I_1	hkl
3,39	40	220	3,60	10	110	3,91	50	002
3,24	65	211	3,11	40	200	2,97	100	101
3,03	60	310	2,89	50	111	2,27	70	110
2,48	45	002	2,43	30	002	2,02	85	103
2,40	40	400	2,354	70	210	1,962	50	112
2,34	80	321	2,260	50	102	1,604	25	200
2,14	60	420	2,117	100	211	1,485	20	202
2,11	100	411				1,482	25	114

Sistemele TiB_2 cu metalele din triada fierului. În căutarea unor metale liante adecvate pentru diborura de titan s-au luat în studiu în primul rînd metalele din grupa fierului. În figurile II.50, II.51 și II.52 sînt prezentate diagramele de faze ale sistemelor cvasibinare Fe—TiB_2, Co—TiB_2 și Ni—TiB_2.

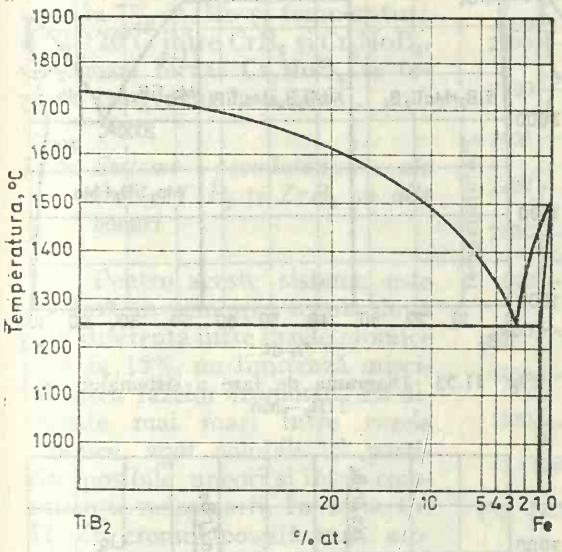


Fig. II.50. Diagrama de faze a sistemului TiB_2—Fe

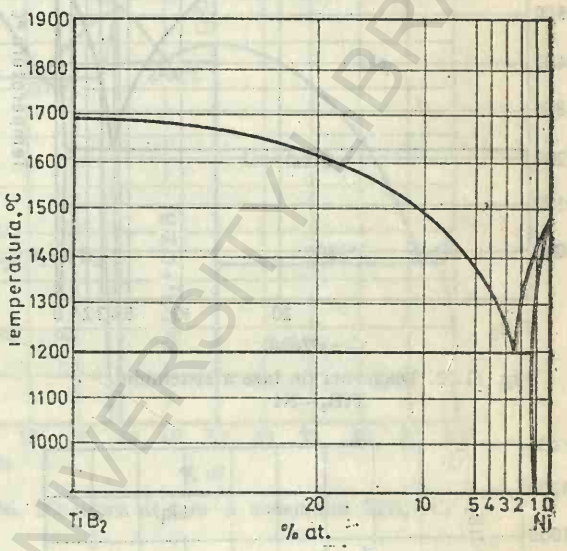


Fig. II.51. Diagrama de faze a sistemului TiB_2—Co

După cum se observă, în toate aceste sisteme apare cîte un eutectic avînd o compoziție bogată în metal. Punctele eutectice se situează pentru Fe—TiB_2 la 1—2% mol TiB_2 și la temperatura de 1250°C, pentru Co—TiB_2 la ~ 4% mol TiB_2 și 1220°C, iar pentru Ni—TiB_2 la 2—4% mol TiB_2 și 1180°C.

Solubilitatea borurii în fier este de 0,5% mol, în cobalt de 0,6% mol, iar în nichel de 0,5—1% mol.

Sistemele TiB_2 cu crom și molibden. În sistemul TiB_2—Mo (fig. II.53) s-au identificat două combinații ternare: $MoTi_2B_4$ și Mo_2TiB_2.

Sistemul are două eutectice, după cum urmează: între TiB_2 și $MoTi_2B_4$ la ~ 15% at. Mo și temperatura de 2 800°C și între $MoTi_2B_4$ și Mo la ~ 86% Mo și temperatura de 2 000°C. Compusul $MoTi_2B_4$ se topește congruent la 3 050°C, iar compusul Mo_2TiB_2 se topește incongruent la temperatura de ~ 2 700°C.

O alură asemănătoare are diagrama de faze a sistemului cvasibinar TiB_2—Cr (fig. II.54). Cele două combinații ternare, Cr_2TiB_2 și $CrTi_2B_4$, se topesc incongruent, prima la 1 950°C, a doua la 2 450°C.

Eutecticul dintre crom și Cr_2TiB_2 se situează la temperatura de 1 580°C; între $CrTi_2B_4$ și β-TiB_2 apare o fază γ-TiB_2 la un conținut de 10% at. Cr, cu temperatura de topire congruentă la ~ 2 600°C.

Sistemele ZrB_2 cu crom și molibden. Diagrama de faze a sistemului ZrB_2—Mo (fig. II.55) este foarte asemănătoare cu cea a sistemului TiB_2—Mo.

Compușii ternari $MoZr_2B_4$ și Mo_2ZrB_2 se topesc congruent la ~ 3 000°C, respectiv 2 900°C. Temperaturile eutectice ale sistemului sînt următoarele: între

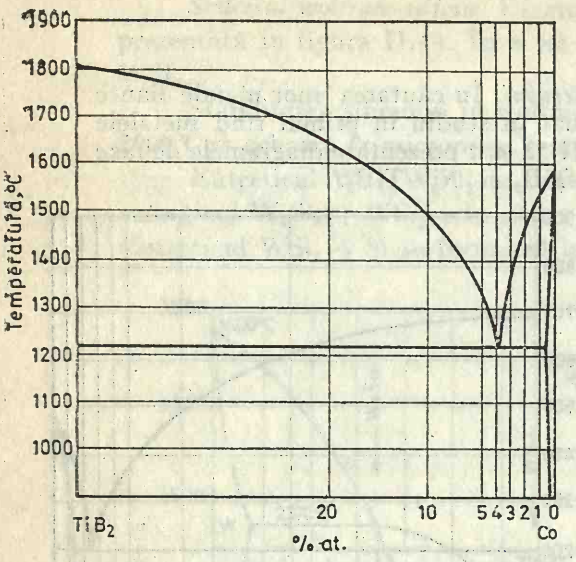


Fig. II.52. Diagrama de faze a sistemului TiB_2—Ni

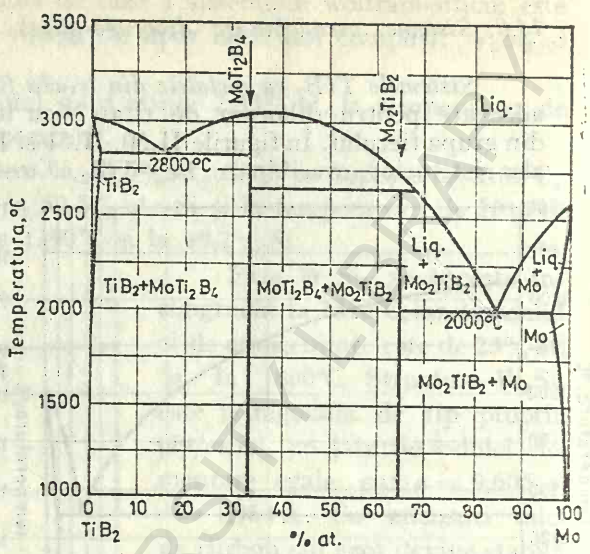


Fig. II.53. Diagrama de faze a sistemului TiB_2—Mo

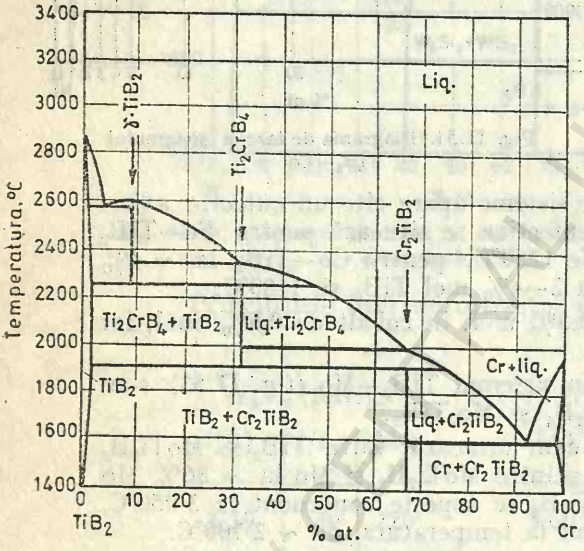


Fig. II.54. Diagrama de faze a sistemului TiB_2—Cr

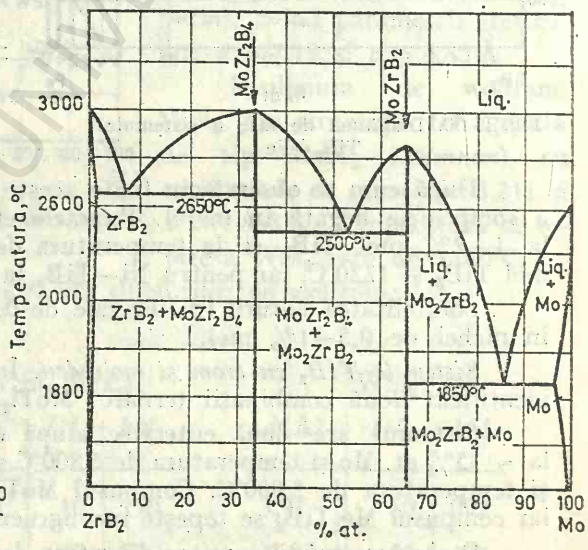


Fig. II.55. Diagrama de faze a sistemului ZrB_2—Mo

ZrB_2 și $MoZr_2B_4$ la 2 650°C (~ 7% at. Mo), între $MoZrB_4$ și Mo_2ZrB_2 la 2 500°C (~ 53% at. Mo) iar între Mo_2ZrB_2 și β-Mo la 1 850°C.

Diagrama de faze a sistemului ZrB_2—Cr (fig. II.56) indică existența a două combinații ternare: $CrZrB_2$ și Cr_2ZrB_2, cea de a doua avînd un domeniu de omogenitate situat între 27 și 30% at. Cr la temperatura de 2 670°C.

Compusul ternar $CrZrB_2$ se topește congruent la ~ 2800°C; faza Cr_2ZrB_2 se topește de asemeni congruent la temperatura de ~ 3 000°C. Punctele eutectice ale sistemului cvasibinar sînt situate la 1 860°C pentru Cr + $CrZrB_2$ (93% at. Cr);

la 2 700°C pentru $CrZrB_2 + Cr_2ZrB_2$ (40% at. Cr); la 2 670°C pentru $Cr_2ZrB_2 + ZrB_2$ (12% at. Cr).

Sistemul CrB_2 — molibden. În acest sistem pseudobinar apare un singur compus ternar Cr_2MoB_4. Diagrama de faze (fig. II.57) a sistemului indică formarea a două eutectice, unul la 82% at. Mo între Cr_2MoB_4 și Mo, cu temperatura de topire 1 950°C, și altul la 7% at. Mo și temperatura de 2 120°C, între CrB_2 și Cr_2MoB_4. Compusul ternar Cr_2MoB_4 se topește congruent la 2 280°C.

14.9. Sisteme pseudobinare ale CrB_2, TiB_2 și ZrB_2 cu alte boruri

Pentru aceste sisteme este valabilă în principiu regula după care diferența între razele atomice pînă la 15% nu limitează miscibilitatea fazelor izomorfe. La diferențe mai mari între razele atomice, apar solubilități parțiale, posibile uneori și între componenții neizomorfi. În seria Cr, Ti, Zr, cromul posedă raza atomică cea mai mică și zirconiul raza cea mai mare. Astfel, ZrB_2 formează serii izomorfe continue cu TiB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2 și MoB_2, rezultînd cristale mixte omogene. TiB_2 poate fi complet substituită de diborurile tuturor metalelor de la Ti pînă la W. CrB_2 formează serii izomorfe complete cu TiB_2, VB_2, NbB_2, TaB_2, MoB_2. Pentru sistemele cu izomorfie parțială s-au determinat următoarele limite: ZrB_2 se dizolvă în VB_2 și CrB_2 pînă la 5% mol. VB_2 poate substitui ZrB_2 în proporție de 10—15% mol; CrB_2 substituie ZrB_2 pînă la 10—15% mol și HfB_2 pînă la 5% mol, iar HfB_2 substituie CrB_2 pînă la proporția de 5% mol.

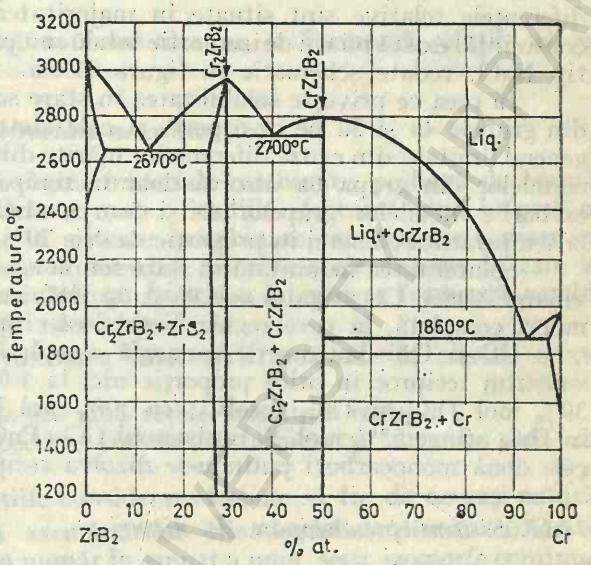


Fig. II.56. Diagrama de faze a sistemului ZrB_2—Cr

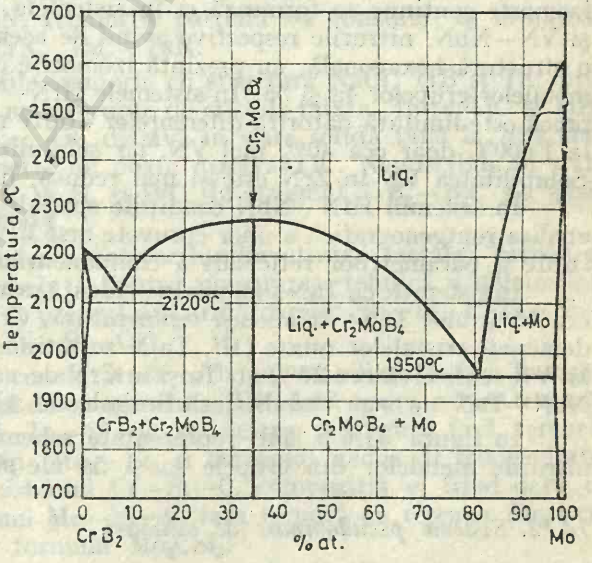


Fig. II.57 Diagrama de faze a sistemului CrB_2—Mo

În cadrul sistemului cvasiternar TiB_2—CrB_2—ZrB_2, păstrînd constant (1 : 1) raportul între TiB_2 și CrB_2 și adăugînd proporții variabile de ZrB_2 pînă la un conținut de 40—50% mol ZrB_2 în (Cr, Ti)B_2, apare o singură fază: la peste 60% mol ZrB_2 sînt prezente 2 faze. ZrB_2 poate dizolva la rîndul său pînă la cca 10% mol (Cr, Ti)B_2.

14.10. Sisteme pseudobinare de carburi

După cum s-a arătat în tabelul II.1, între parametrii reticulari și razele atomice ale monocarburilor metalelor din subgrupele 4a și 5a ale sistemului periodic, diferențele relative sînt situate în majoritatea cazurilor la valori sub 15%. În consecință, există relații de izomorfie totală sau parțială între aceste faze cu structură tip NaCl, redate schematic în figura II.6 a.

În ceea ce privește solubilitatea în stare solidă între monocarburile metalelor din grupele 4a și 5a pe de-o parte și cele ale metalelor din grupa 6a, ea este în general limitată din cauza diferențelor mărite dintre parametrii reticulari. Carburile metalelor din grupa 6a dizolvă doar la temperatură ridicată mici cantități din carburile metalelor grupelor 4a și 5a, pe cînd cele din urmă pot fi substituite la temperatura camerei în proporție de cca 70% de carburile metalelor grupei 6a.

Solubilitatea nelimitată în stare solidă este întîlnită și la alte sisteme pseudobinare. Astfel, UC avînd $a = 4{,}96$ Å, și HfC, cu $a = 4{,}64$ Å, formează o serie izomorfă completă, la care regula Vegard este aproximativ variabilă.

UC și ThC dau o serie izomorfă completă, pe cînd UC_2 și ThC_2 nu se pot substitui reciproc în orice proporție nici la 1 900°C. La 1 700°C UC_2 dizlocă cca 30% mol ThC_2 și ThC_2 dizolvă cca 30% mol UC_2. La 1 850°C solubilitatea UC_2 în ThC_2 atinge 55% mol. Și în sistemul UC—PuC avem o serie izomorfă completă, cele două monocarburi putîndu-se dizolva reciproc în orice proporție.

14.11. Sisteme pseudobinare de nitruri

Nitrurile metalelor din grupa 4a se pot substitui reciproc în orice proporție, dînd soluții solide omogene (cubice, tip *F*), care respectă regula Vegard. Serii izomorfe continue se formează și în sistemele TiN—VN, TiN—NbV, ZrN—NbN și VN—NbN, nitrurile respective avînd de asemenea o rețea cubică. TaN, avînd o structură hexagonală, nu prezintă izomorfie completă cu nici una din nitrurile metalelor grupelor 4a și 5a. În sistemele HfN—VN și ZrN—VN solubilitatea reciprocă este limitată datorită diferențelor dintre razele atomice. Astfel, HfN dizolvă la 1 600°C doar cca 40% mol VN, iar solubilitatea HfN—VN este neînsemnată. Solubilitatea VN în ZrN este și mai redusă, de cca 5% mol.

În sistemul HfN—NbN condițiile spațiale de izomorfie sînt îndeplinite, însă analiza röntgenografică a unor epruvete arse la 1 900°C nu a relevat nici o modificare a parametrilor reticulari a componenților inițiali.

În sistemele cu TaN s-au pus în evidență următoarele: TiN dizolvat la 2 100°C cca 65% mol TaN; la aceeași temperatură, ZrN dizolvă cca 40% mol TaN iar domeniul cristalelor mixte (Hf, Ta)N se întinde pînă la aproape 75% mol TaN. În VN se dizolvă cca 25% at. Ta și în CrN de asemenea 25% at. Ta. În sistemul NbN—TaN nu s-au stabilit încă limitele de solubilitate reciprocă.

În figura II.6 b sînt reprezentate schematic relațiile de izomorfism între nitrurile metalelor din grupele 4a și 5a ale sistemului periodic.

14.12. Sisteme pseudobinare de siliciuri

Următoarele sisteme pseudobinare formează serii izomorfe neîntrerupte: $MoSi_2$—WSi_2, VSi_2—$NbSi_2$, VSi_2—$TaSi_2$, Ti_5Si_3—Zr_5Si_3, V_5Si_3—Zr_5Si_3, V_5Si_3—Nb_5Si_3, V_3Si—Cr_3Si, V_3Si—Mo_3Si.

Sisteme pseudobinare cu izomorfie întreruptă sînt următoarele: $TiSi_2$—$ZrSi_2$, $TiSi_2$—VSi_2, $TiSi_2$—$TaSi_2$, $TiSi_2$—$CrSi_2$, $TiSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$—WSi_2, $ZrSi_2$—$TaSi_2$, $ZrSi_2$—$MoSi_2$, VSi_2—$MoSi_2$, $TaSi_2$—$CrSi_2$, $TaSi_2$—$MoSi_2$, $TaSi_2$—WSi_2, $CrSi_2$—

—$MoSi_2$, $CrSi_2$—WSi_2. Astfel, de exemplu, VSi_2 dizolvă 85% mol.TiSi, pe cînd $TiSi_2$ dizolvă doar 5% VSi_2. În $ZrSi_2$ se dizolvă pînă la 40% mol $TiSi_2$ iar în restul domeniului din sistemu $ZrSi_2$—$TiSi_2$ practic nu există miscibilitate în fază solidă. Ta_5Si_3 poate fi substituită în proporția dr 50% de către Mo_5Si_3, Ti_5Si_3 în proporție de 25% de către W_5Si_3.

Exemple de sisteme pseudobinare în care nu se formează soluții solide: $ZrSi_2$—VSi_2, $ZrSi_2$—$CrSi_2$.

14.13. Sisteme mixte de compuși refractari neoxidici

Numărul posibilităților de a obține materiale combinate, pe bază de boruri, carburi, nitruri și siliciuri este foarte mare. Studiile efectuate pînă în prezent sînt incomplete, referindu-se doar la sisteme cvasibinare sau sisteme ternare cu un metal și doi metaloizi. Un interes deosebit reclamă acele sisteme în care se formează soluții solide continue sau întrerupte și acelea la care se formează combinații noi, cu eventuale proprietăți deosebite.

Condițiile necesare pentru formarea unor serii continue de cristale mixte sînt următoarele:

1. Componenții sistemului trebuie să aibă rețele cristaline izotipe.
2. Metalele din combinațiile respective trebuie să formeze și între ele serii izomorfe complete.
3. Legătura chimică din combinațiile considerate trebuie să fie de aceeași natură.

Carburi și nitruri. Datorită asemănărilor cristalografice dintre carburi și nitruri este de așteptat formarea în număr însemnat a unor serii izomorfe continue. Astfel s-a găsit izomorfie completă la următoarele sisteme pseudobinare: TiC—TiN, TiC—ZrN, TiC—VN, TiC—NbN, ZrC—ZrN, VC—TiN, VC—VN, VC—NbN, NbC—TiN, NbC—VN, NbC—NbN. Izomorfie parțială s-a constatat la următoarele sisteme: VC—ZrN, NbC—ZrN, TaC—TaN.

Carburi și boruri. Combinațiile izomorfe cu structura NaCl, TiB și TiC precum și ZrB și ZrC formează serii neîntrerupte de cristale mixte. Între TiC și TiB_2 există izomorfie parțială și anume: TiC dizolvă în stare solidă pînă la 20% mol TiB_2. Pe de altă parte, TiB_2 practic nu poate dizolva TiC. Nemiscibile în stare solidă sînt: ZrB_2 și ZrC, precum și W_2B_5 și WC. În sistemul TiB_2—B_4C s-a găsit un eutectic, la 30% TiB_2 și 1900°C.

Carburi și siliciuri. Cunoașterea interacțiunilor dintre metale, carbon și siliciu este de importanță deosebită pentru prepararea tehnică a siliciurilor. Principalele sisteme studiate pînă în prezent sînt următoarele: Nb—Si—C, Ta—Si—C, Cr—Si—C, Mo—Si—C și W—Si—C.

În sistemul Nb—Si—C s-a constatat că carbonul stabilizează faza hexagonală Nb_5Si_3 și îi mărește domeniul de omogenitate. Totodată apare o fază ternară, izomorfă cu Nb_2C. În sistemul Ta—Si—C se descrie o singură fază ternară, $Ta_{4,3}Si_3C_{0,5}$, avînd structură tip Mn_5Si_3 și domeniul redus de omogenitate, Faza analoagă s-a găsit și în sistemul Cr—Si—C, compoziția ei fiind dată de formula $Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$. În sistemul Mo—Si—C, faza ternară cu rețeaua $P6_3/mcm$ are o compoziție apropiată de formula Mo_4CSi_3.

Existența fazei ternare $W_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$ în sistemul W—Si—C este încă discutată.

Nitruri și boruri. În sistemul cvasibinar TiB_2—TiN s-a stabilit că TiB_2 poate substitui TiN în proporție de 8%, pe cînd TiN practic nu dizolvă în stare solidă TiB_2.

Temperatura de topire în sistemul TiB_2—TiN are un minim de 2 870°C la 40% mol TiN și un maxim de 3 100°C la un conținut de 60%.

Nitruri și siliciuri. S-au studiat sistemele ternare ale metalelor Ti, Zr, Ta și Nb, pe de o parte, cu Si și N pe de altă parte. Dacă se supune siliciura de titan (62% Ti și 38% Si) acțiunii unei atmosfere de azot se formează numai TiN. În sistemul Zr—Si—N, dimpotrivă, s-a observat formarea unei faze ternare cu structură hexagonală și compoziție deocamdată nedeterminată. Și în sistemele Ta—Si—N și Nb—Si—N s-au găsit faze ternare care sînt în echilibru cu nitrurile Ta_2N, respectiv TaN sau cu combinațiile analoge ale niobiului.

Boruri și siliciuri. În sistemul Zr—Si—B s-a delimitat domeniul unei faze ternare hexagonale. ZrB_2 poate fi substituită în proporție apreciabilă de către ZrSi. În sistemul V—Si—B s-a găsit o fază tetragonală de compoziție V_5SiB_2 și una hexagonală cu formula $V_5(Si, B)_3$. Faze analoge s-au identificat și în sistemele Nb—Si—B și Ta—Si—B. În cel din urmă, conținutul de metaloid din fazele ternare este ceva mai mic. În sistemul Cr—Si—B faza ternară hexagonală *($P6_3/mcm$)* are compoziția Cr_5Si_3B. Faza tetragonală Cr_5B_3 dizolvă în stare solidă cantități apreciabile de Cr_5Si_3 tetragonal. În sistemul Mo—Si—B apare o fază ternară tetragonală, cu compoziția Ma_5SiB_2. Faza analogă din sistemul W—Si—B are compoziția puțin deplasată: $W_5(Si_{0,5}B_{0,5})_3$. De importanță tehnică deosebită este creșterea rezistenței la oxidare a borurilor prin adăugare de siliciuri.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. CHIMIA STICLELOR ANORGANICE

CAPITOLUL 15. Sisteme formatoare de sticlă

În literatura de specialitate se întîlnesc diferite modalități de clasificare a sticlelor anorganice, gruparea acestora făcîndu-se după diferite criterii.

Astfel un mod de clasificare a sticlelor are în vedere tipul de legătură și este prezentat în tabelul III.1.

Tabelul III.1

Clasificarea sticlelor anorganice după tipul legăturii

Tipul legăturii	Exemple
Legătură covalentă	Sticle oxidice (sticle silicatice, boratice, fosfatice, de germanați etc.) Sticle calcogenidice
Legătură ionică	Sticle de halogenuri, nitrați, carbonați, sulfați
Legătură de hidrogen	Soluții apoase de săruri
Legătură metalică	Sticle de aliaje metalice

După K. H. Sun, sticlele anorganice pot fi clasificate în următoarele cinci familii: 1) elemente; 2) oxizi; 3) sulfuri, seleniuri și telururi; 4) halogenuri și 5) diverși compuși.

O altă clasificare, care are în vedere mai ales importanța practică a diferitelor tipuri de sticle, grupează sticlele în următoarele trei familii:

a) sticle oxidice silicatice;

b) sticle oxidice nesilicatice;

c) sticle neoxidice.

Această clasificare va sta la baza tratării — în continuare — a sticlelor anorganice. Din aceste trei familii, sticlele silicatice au fost cele mai bine studiate și au cele mai multe întrebuințări practice.

CAPITOLUL 16. Sticle silicatice

Sticlele silicatice sînt sticle oxidice, în care oxidul vitrifiant este SiO_2, acesta fiind — de altfel — unicul oxid care poate forma singur sticle cu importanță practică și comercială.

Deoarece în cadrul primului volum (cap. III), considerațiile în legătură cu starea vitroasă, cu structura sticlelor și cu unele proprietăți ale sticlelor vizau mai ales sticlele silicatice, în cadrul acestui capitol se vor examina numai sticlele silicatice cu importanță tehnică, precum și unele proprietăți ale acestor sticle.

16.1. Sticla de cuarț

Este sticla cu cel mai ridicat conținut de SiO_2 (peste 98—99%) și are proprietăți cu totul deosebite.

Sticla de cuarț de calitate înaltă se obține prin topirea unui cuarț foarte pur (sau chiar a SiO_2 sintetic) urmată de o răcire rapidă spre a evita devitrificarea sticlei.

Tendința de devitrificare a sticlei de cuarț este dependentă în mare măsură de impuritățile pe care le conține, precum și de natura atmosferei în care se realizează topirea. Adausul, chiar și în cantitate foarte redusă, dintr-un al doilea oxid poate influența în mod sever condițiile de devitrificare. Această influență este ilustrată în mod concludent în fig. III.1, unde se observă că adausuri foarte mici, respectiv de 0,32, 0,69 și 1,36% masă de Na_2O, sînt suficiente pentru a determina creșterea maximului vitezei de devitrificare de cîteva zeci de ori. Introducerea oxidului de sodiu determină ruperea punților de oxigen (din legăturile Si—O—Si), făcînd astfel posibilă o nouă rearanjare a tetraedrilor de SiO_4, pentru a forma cristobalit.

În sticlele din sistemul Al_2O_3—SiO_2 în care raportul Al/Si variază de la 0 la $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ devitrificarea are loc cu mult mai repede decît în cea de silice pură. S-a observat — în mod neașteptat — că sticla cu cea mai ridicată viscozitate prezintă cea mai mare viteză de devitrificare.

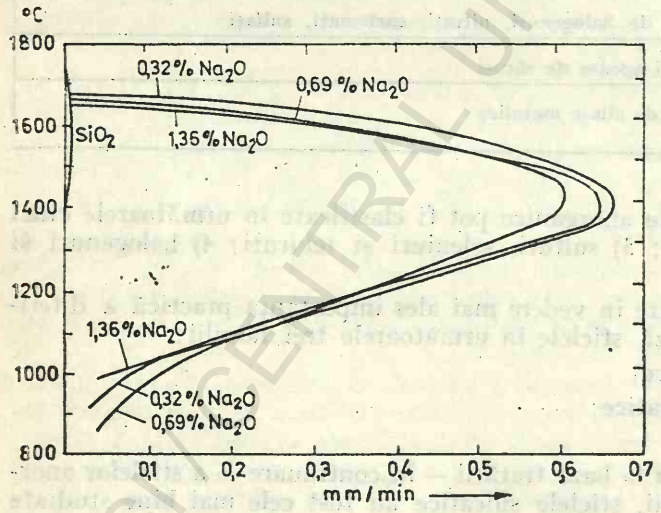


Fig. III.1. Dependența vitezei de cristalizare de temperatură, la sticla de cuarț și la trei sticle silico-sodice cu conținut redus de Na_2O.

S-a observat de asemenea că natura componentului care cristalizează depinde în mare măsură de sarcina ionilor aflați ca impuritate, și — în mai mică măsură — de raza ionului. Astfel în prezența ionilor alcalini cristalizează mai ales tridimitul, iar în prezența celor calcoalcalini cristobalitul.

Formarea cristalelor de α-cuarț are loc atunci cînd există urme de impurități, respectiv ioni care au raza mai mică decît 0,96 Å și care pot —astfel—să umple interstițiile care se găsesc în rețeaua acestei modificații. Ionii care îndeplinesc aceste condiții (0,75 Å $< r <$ 1,10 Å), ca de exemplu Li^+, Mg^{2+} sau Zn^{2+}, pot servi ca nuclee de cristalizare pentru α-cuarț.

Natura atmosferei în care se topește sticla are de asemenea influență asupra vitezei de devitrificare. Astfel în atmosferă reducătoare viteza de devitrificare este mai mică decît în atmosferă oxidantă. Viteza de devitrificare crește dacă

în atmosfera aflată în contact cu suprafața sticlei de cuarț se află vapori de apă, ceea ce s-a explicat prin afinarea rețelei ca urmare a ruperii punților Si—O—Si în urma încorporării apei în structură.

Sticla de cuarț în stare de topitură are o viscozitate foarte mare. Variația viscozității cu temperatura este prezentată în figura III.2.

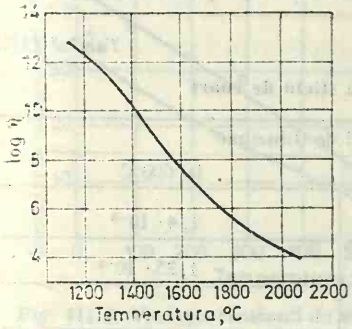


Fig. III.2. Variația viscozității sticlei de cuarț cu temperatura.

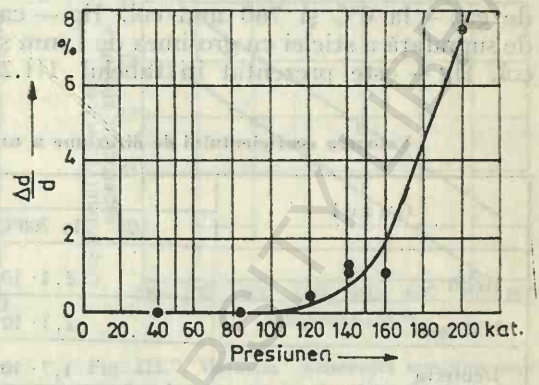


Fig. III.3. Creșterea relativă a densității sticlei de cuarț în funcție de presiunea aplicată.

Valorile unor temperaturi de referință pentru sticla de cuarț sînt următoarele:

— temperatura de transformare ($\log \eta = 13{,}0$) = 1 150°C;

— temperatura Littleton ($\log \eta = 7{,}6$) = 1 750°C. Chiar și la temperatura de 2 200°C, sticla de silice are $\log \eta = 4{,}22$. Prezența unor impurități determină — prin cantitatea și natura lor — modificarea acestor valori.

Valoarea ridicată a viscozității se explică prin faptul că și la temperaturi ridicate, ruperea unor legături Si—O—Si (și deci scăderea viscozității) decurge lent.

Pentru calculul viscozității unei sticle de silice foarte pură în intervalul de temperatură 1 100—2 000°C s-a propus relația:

$$\log \eta = -2{,}487 + \frac{15\,004}{T - 253}$$

unde T este temperatura în °C.

Sticla de cuarț are proprietăți mecanice remarcabile. Astfel rezistența la compresiune este de cca 6 500 daN/cm² iar rezistența la încovoiere este de cca 1 100 daN/cm². Supusă la acțiunea unor presiuni nu prea mari, sticla de cuarț suferă deformații care sînt reversibile, avînd o mare elasticitate. Sub acțiunea unor presiuni de ordinul 10^5 atm însă sticla de cuarț își micșorează volumul și această deformare va rămîne și după îndepărtarea sarcinii. Dependența între densitatea sticlei de cuarț și presiunea aplicată este ilustrată în figura III.3.

Sticla de cuarț are proprietăți termice care o fac să fie de neînlocuit în construcția unor aparate solicitate la șoc termic. Astfel produsele din sticlă de cuarț pot fi încălzite la 800—1 100°C și răcite brusc, fără să se distrugă sau să se fisureze. Totodată aceste produse pot fi exploatate timp îndelungat la temperatura de 1 000—1 100°C fără riscuri. Încălzirea sticlei de cuarț la peste 1 200°C favorizează formarea cristalelor de α-cristobalit, care la răcire, în intervalul de temperatură cuprins între 180—230°C trece în β-cristobalit, transformare care are loc cu contracție de volum (cca 5,6%), ceea ce creează pericolul distrugerii produsului.

Căldura specifică *(Cp)* a sticlei de cuarț crește cu creșterea temperaturii, așa după cum se poate vedea în figura III.4.

Sticla de cuarț are cea mai mare permeabilitate pentru gaze, dintre sticlele silicatice, ceea ce se explică prin gradul de afinare ridicat al structurii.

Coeficientul de difuziune a unor gaze prin sticla de cuarț, exprimat în c.c. de gaz — la 0°C și 760 mm col. Hg — care trece într-o secundă printr-un cm^2 de suprafață a sticlei cu grosimea de 1 mm și la o diferență de presiune de 1 cm col. Hg — este prezentat în tabelul III.2.

Tabelul III.2

Valoarea coeficientului de difuziune a unor gaze prin sticla de cuarț

Gazul	Coeficientul de difuziune	
	la 700°C	la 600°C
Heliu	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Hidrogen	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$
Deuteriu	$1,7 \cdot 10^{-9}$	—
Neon	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
Argon	10^{-15}	—
Oxigen	10^{-15}	—
Azot	10^{-15}	—

Sticla de cuarț are cea mai ridicată stabilitate chimică dintre toate tipurile de sticlă. Dintre acizi este atacată numai de acidul fluorhidric (care o atacă și la temperatură normală) și de acidul fosforic, dar numai la peste 300°C.

Apa atacă sticla de cuarț numai la temperatură ridicată și sub presiune, așa după cum se observă în figura III.5.

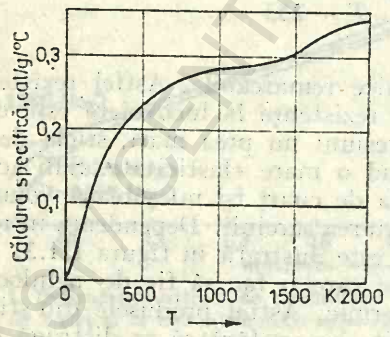


Fig. III.4. Variația căldurii specifice a sticlei silicioase cu temperatura.

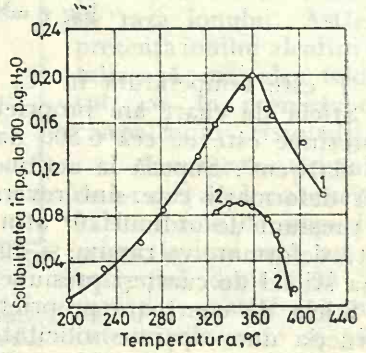


Fig. III.5. Solubilitatea în apă a sticlei de cuarț (1) și a cuarțului cristalizat (2).

În schimb rezistența sticlei de cuarț la acțiunea soluțiilor de alcalii este mai mică.

Sticla de cuarț este unul dintre cei mai buni izolatori electrici și conservă această proprietate chiar și la temperaturi ridicate.

Tensiunea de străpungere a sticlei de cuarț este mai mare decît a tuturor sticlelor obișnuite. Prezența unor impurități în sticla de cuarț (sticla de cuarț opacă) face ca tensiunea de străpungere să fie mai mică (așa după cum se observă în figura III.6) decît în sticla de cuarț de calitate superioară (sticla de cuarț

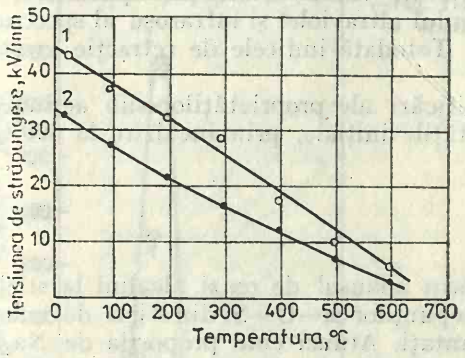


Fig. III.6. Variația tensiunii de străpungere cu temperatura la sticla de cuarț transparentă (1) și opacă (2).

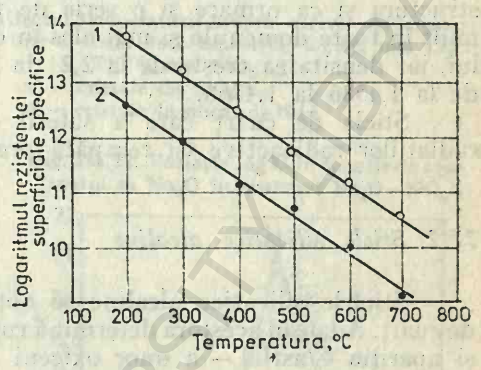


Fig. III.7. Variația rezistenței specifică superficiale cu temperatura la sticla de cuarț transparentă (1) și opacă (2).

transparentă) și ca cele două tipuri de sticlă de cuarț (transparentă și opacă) să aibă rezistență specifică superficială diferită, așa după cum se poate observa în figura III.7.

Principalele constante optice ale sticlei de cuarț la 20°C sînt următoarele:

Indicele de refracție $N_D = 1{,}4586 \pm 4 \cdot 10^{-4}$

Dispersia medie $N_F - N_C = 0{,}00674 \pm 3 \cdot 10^{-5}$

Coeficientul de dispersie $\nu = 68{,}0$.

În general, valoarea constantelor menționate — ca și toate proprietățile optice ale sticlei de cuarț — sînt condiționate de omogenitatea sticlei, de prezența unor impurități sau incluziuni.

În domeniul vizibil al spectrului, sticla de cuarț (de calitate) are o transmisie foarte ridicată. De asemenea prezintă o transmisie ridicată și în domeniul ultraviolet, așa după cum se observă în figura III.8.

Transmisia sticlei de cuarț în domeniul infraroșu al spectrului este prezentată în figura III.9.

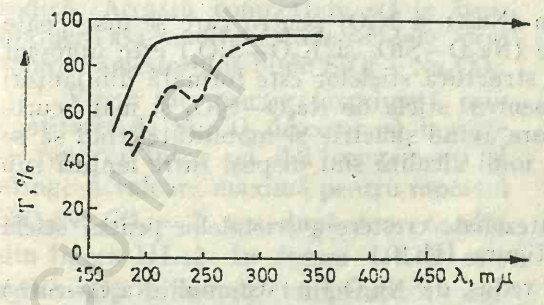


Fig. III.8. Transmisia în ultraviolet a unei sticle de cuarț de puritate ridicată (1) și a unei sticle de cuarț obișnuite (2), avînd grosimea de 1 cm.

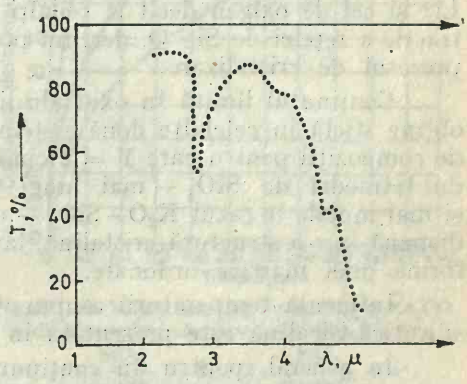


Fig. III.9. Transmisia în infraroșu a unei sticle de cuarț.

Banda de absorbție de la cca 2,75 μ este atribuită prezenței apei libere din sticlă. Această bandă se regăsește mai ales la sticla de cuarț obținută prin topire în flacără de hidrogen și oxigen, ca urmare a reținerii apei în structura sticlei sub formă de grupări hidroxilice.

Supusă acțiunii unui flux de neutroni rapizi, sticla de cuarț își modifică structura și ca urmare și o serie de proprietăți. Astfel, absorbția optică crește mult în toate domeniile și mai ales în domeniul ultraviolet și infraroșu al spectrului, iar densitatea crește de la 2,21 la 2,67. Totodată indicele de refracție crește de la 1,4586 la 1,4763.

Sticla de cuarț care a suferit modificări ale proprietăților sub acțiunea radiațiilor radioactive își recapătă proprietățile inițiale, prin încălzire la 800°C.

III.2. Sticle silicatice alcaline

Sticlele silicatice alcaline se obțin prin adausul de oxizi alcalini la sticla de cuarț. Adausul acestora determină ruperea punților Si—O—Si din sticla de cuarț și apariția — astfel — a unor oxigeni nepuntați. Atunci cînd proporția de Na_2O față de SiO_2 este de 2:1 sînt rupte toate punțile Si—O—Si și se formează tetraedre izolate, ca în cazul ortosilicatului Na_4SiO_4.

Pe măsură ce crește conținutul în oxid alcalin crește și tendința de cristalizare a topiturii la răcire, îngustîndu-se domeniul de compoziții în care se formează sticlă. Trebuie menționat că compoziția limită pentru care se poate obține sticlă într-un sistem nu depinde numai de natura oxidului alcalin, ci de asemenea și de viteza de răcire a topiturii și în acest context trebuie considerată și cantitatea de topitură luată pentru determinare și modul în care aceasta se află, spre exemplu, împrăștiată pe o suprafață mare, sau dimpotrivă concentrată pe un spațiu restrîns.

Pentru sistemele silicatice alcaline binare, limita conținutului în oxizi alcalini (pentru care se mai obține sticlă) a fost stabilită de către M. Jmaoka după cum urmează: 35,5% mol. pentru Li_2O (21,6% greut.); 57,8% mol. pentru Na_2O (58,8% greut.) și 54,5% mol. pentru K_2O (21,6% greut.); 57,8% mol. pentru Na_2O (58,8% greut.) și 54,5% mol. pentru K_2O (65,2% greut.).

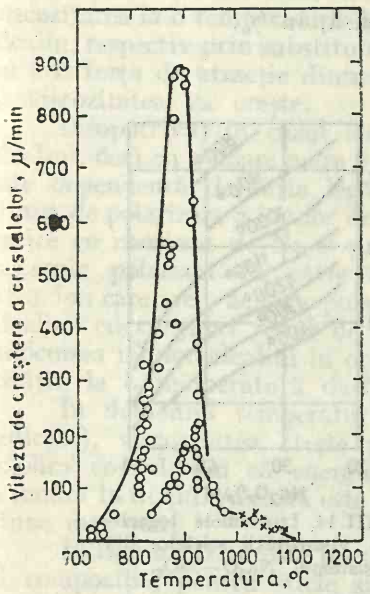
Domeniul mai îngust de compoziții în care este posibilă formarea sticlei în sistemul $Li_2O—SiO_2$ și mai larg, pentru formarea sticlei în celelalte două sisteme, s-a explicat de către W. A. Weyl avînd în vedere acțiunea mai puternic polarizantă a ionului Li^+, ceea ce conduce la o atracție mai puternică între ionul Li^+ și cel de oxigen decît la ceilalți doi ioni alcalini. Aceasta determină o contracție a rețelei de Si—O, deci un proces de ordonare locală, ceea ce favorizează procesul de cristalizare.

Conținutul limită în oxid alcalin (Na_2O și K_2O) pentru care se mai poate obține sticlă în celelalte două sisteme ($Na_2O—SiO_2$ și $K_2O—SiO_2$) este apropiat de compoziții pentru care $Y = 2$ cînd structura sticlelor este formată din lanțuri de tetraedri de SiO_4 — mai lungi pentru sticla de $Na_2O—SiO_2$ și mai scurte și mai mobile în cazul $K_2O—SiO_2$ — care avînd simetrie și mobilitate, tind să se dispună într-o structură cristalină, iar ionii alcalini sînt dispuși între lanțuri sub forma unei matrice ordonate.

Influența temperaturii asupra vitezei de creștere a cristalelor pentru sticla silicatică alcalină este prezentată în figura III.10.

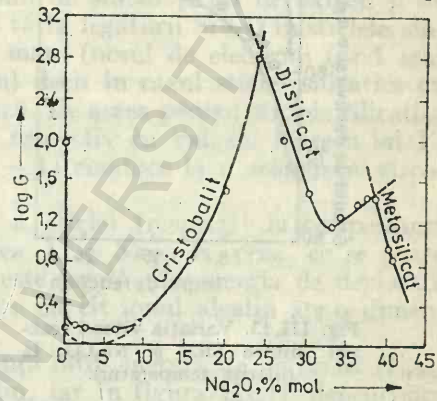
În general, pentru un conținut redus de Na_2O (în sistemul $Na_2O—SiO_2$) se formează — prin cristalizare — cristobalit, iar creșterea conținutului în Na_2O favorizează apariția și a cristalelor de disilicat și metasilicat de sodiu.

Dacă se notează prin G (de la *„glassiness"*, respectiv *„glasigkeit")* reciproca vitezei maxime de creștere a cristalelor și se consideră aceasta ca o măsură a stabilității sticlei [10], variația log. G cu conținutul în Na_2O în sistemul Na_2O—SiO_2 este prezentată în figura III.11.



←Fig. III.10. Efectul temperaturii asupra vitezei de creștere a cristalelor într-o sticlă de compoziția: 28,3% mol Li_2O; 71,7% mol SiO_2:
× — cristale de SiO_2;
o — cristale de silicat de litiu.

Fig. III.11. Variația log G în funcție de conținutul în Na_2O în sistemul Na_2O—SiO_2.



Se poate considera că această mărime scade cu scăderea valorii lui Y, respectiv cu creșterea conținutului în Na_2O, ceea ce determină o rupere a rețelei spațiale Si—O—Si în fragmente mai mici și mai mobile, care se pot ordona mai ușor pentru a forma cristale. Totodată ea este influențată și de concentrarea unor elemente structurale capabile de separare prin cristalizare, dacă compoziția chimică este numai puțin diferită de a cristalului, respectiv cristobalit (SiO_2), disilicat ($Na_2O.2SiO_2$) și metasilicat ($Na_2O.SiO_2$).

Creșterea conținutului în oxid alcalin — în sticlele binare alcaline — conduce la o variație însemnată a tuturor proprietăților acestora. Astfel stabilitatea chimică scade mult la adaus de Na_2O în sticla silicosodică. Această comportare stă la baza obținerii așa-numitei „sticle solubile" prin topirea amestecului binar SiO_2 — Na_2CO_3.

Viteza de reacție (exprimată prin cantitatea de Na_2CO_3 descompus) depinde de raportul între cei doi componenți și atinge o valoare maximă pentru raportul $SiO_2/Na_2CO_3 = 3$, așa după cum rezultă din figura III.12. În figura III.13 este prezentată influența temperaturii asupra vitezei de reacție pentru un amestec de 75% SiO_2 și 25% Na_2O.

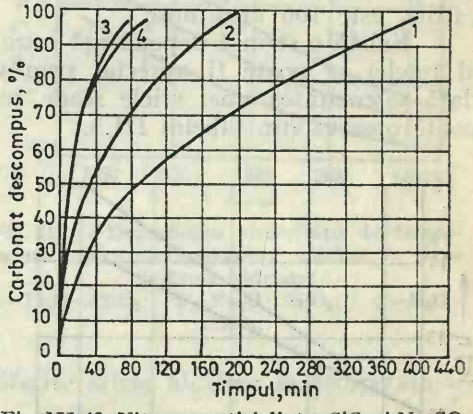


Fig. III.12. Viteza reacției dintre SiO_2 și Na_2CO_3 la diferite valori ale raportului SiO_2/Na_2CO_3:

1. $\frac{SiO_2}{Na_2CO_3} = 1$; 2. $\frac{SiO_2}{Na_2CO_3} = 2$;

3. $\frac{SiO_2}{Na_2CO_3} = 3$; 4. $\frac{SiO_2}{Na_2CO_3} = 4$

Viteza reacției, pentru o anumită temperatură, este dată de relația:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{1}{1-\alpha}$$

unde: t = timpul de încălzire, în minute;
α — cantitatea de carbonat de sodiu descompusă, în %.

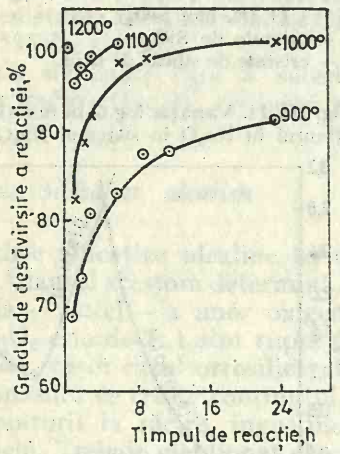


Fig. III.13. Variația vitezei reacției dintre SiO_2 și Na_2CO_3 la diferite temperaturi.

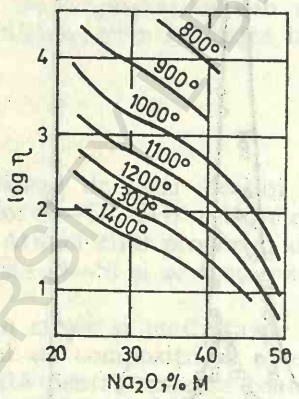


Fig. III.14. Izotermele logaritmului viscozității sticlelor din sistemul Na_2O-SiO_2.

În figura III.14 sînt prezentate izotermele logaritmului viscozității sticlelor din sistemul Na_2O-SiO_2.

Așa după cum rezultă din figura III.14, adausul de Na_2O la SiO_2 determină o scădere a viscozității sticlelor.

În figura III.15 este prezentată variația viscozității cu temperatura în domeniul de recoacere; pentru o sticlă de compoziție $Na_2O.4SiO_2$ respectiv $K_2O.4SiO_2$. Energia de activare pentru sticla $Na_2O.4SiO_2$ este 150 kcal/mol, iar pentru $K_2O.4SiO_2$ este 106 kcal/mol.

Există o strînsă dependență între valoarea viscozității și gradul de coeziune al rețelei ce poate fi apreciat prin valoarea lui Y, respectiv la o temperatură dată viscozitatea unei sticle scade cu scăderea valorii lui Y, așa după cum se poate observa din tabelul III.3.

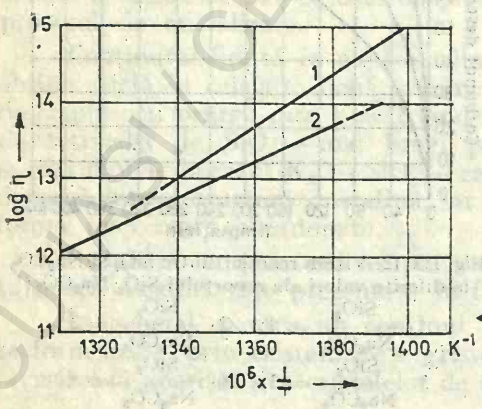


Fig. III.15. Variația viscozității cu temperatura în domeniul de recoacere:
1. Sticlă de compoziție: $Na_2O \cdot 4SiO_2$
2. Sticlă de compoziție: $K_2O \cdot 4SiO_2$.

Tabelul III.3

Dependența viscozității (η) de valoarea lui Y

Compoziția	Y	η în poise la 1400 °C
SiO_2	4	10^{10}
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	3	280
$Na_2O \cdot SiO_2$	2	1,6

Variația viscozității cu temperatura, în domeniul temperaturii de recoacere, este dependentă de un mecanism diferit decît cel din domeniul temperaturii la care are loc fasonarea sticlei.

Astfel, în domeniul temperaturii de recoacere, pentru sticlele silicatice alcaline cu conținut ridicat în oxizi alcalini, respectiv cu o valoare mică a lui Y, viscozitatea la o temperatură dată crește cu creșterea intensității cîmpului ionului alcalin, respectiv prin substituirea $K \rightarrow Na \rightarrow Li$. Cu cît acest cîmp este mai mare, cu atît forța de atracție dintre ionii alcalini și cei de oxigen este mai puternică și viscozitatea va crește.

Dimpotrivă, în cazul sticlelor silicatice alcaline cu conținut mic în oxizi alcalini, deci cu valoare mare a lui Y, coeziunea în sistem (și deci și viscozitatea) este dependentă de tăria legăturii dintre ionii de siliciu și cei de oxigen și de starea de polarizare a ionilor de oxigen. Astfel tăria legăturii Si—O în sticlele silicatice cu conținut de Na_2O și K_2O este mai mare (norul de electroni fiind mai puternic polarizat de către ionul de siliciu) decît în cazul sticlei silicatice cu litiu, ion care are o acțiune polarizantă puternică. De aceea pentru sticlele silicatice alcaline cu conținut redus de oxizi alcalini, respectiv cu valoare mare a lui Y, înlocuirea ionilor alcalini în ordinea $K \rightarrow Na \rightarrow Li$ conduce la o scădere a viscozității, la o temperatură dată.

În domeniul temperaturii de fasonare a sticlei (respectiv la temperaturi ridicate), viscozitatea crește prin substituirea $Li \rightarrow Na \rightarrow K$, ceea ce se poate explica considerînd că energia de activare este legată de energia de deplasare a ionilor în lichid. Aceasta este cu atît mai mare cu cît ionul alcalin are o dimensiune mai mare.

În figura III.16 este prezentată dependența între energia de activare (E_{visc}) și compoziție, pentru sticle silicatice de sodiu, iar în figura III.17 dependența

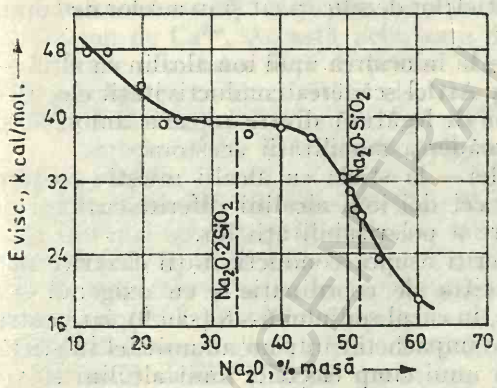


Fig. III.16. Dependența între energia de activare (E_{visc}) și compoziție pentru sticle silico-sodice.

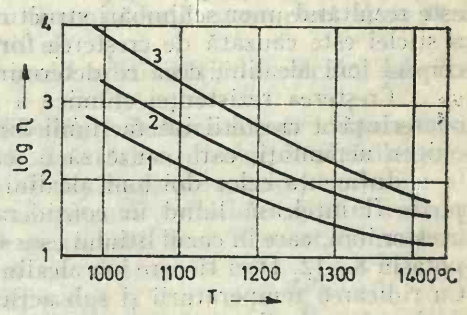


Fig. III.17. Dependența viscozității de temperatură pentru sticle silicatice alcaline, la temperaturi ridicate:
1—$Li_2O \cdot 2SiO_2$; 2—$Na_2O \cdot 2SiO_2$; 3—$K_2O \cdot 2SiO_2$.

dintre viscozitate și temperatură, pentru diferite sticle alcaline la temperatură ridicată.

În tabelul III.4 sînt prezentate valori ale E_{visc} pentru unele sticle alcaline la diferite temperaturi.

Dacă la o sticlă silicatică alcalină binară (care conține un singur tip de oxid alcalin) se adaugă al doilea tip de ion alcalin se obține așa-numitul „efect al celor două alcalii" denumit încă „efectul alcaliilor mixte" sau „efectul de neu-

Tabelul III.4

Energia de activare a viscozității pentru unii silicați alcalini binari topiți

R_2O	%mol.	T, °C	log η	E_{visc}, kcal/mol
Na_2O	20	740	13,7	155
K_2O	20	740	13,3	115
Li_2O	20	1300	2,16	40
Na_2O	20	1300	2,52	46
K_2O	20	1300	2,76	47

tralizare". Acest efect constă în apariția unor minime pronunțate pe curbele conductivității electrice și a pierderilor dielectrice, în timp ce stabilitatea chimică a acestor sticle — la adausul celui de al doilea oxid alcalin — crește.

Prezența concomitentă a doi oxizi alcalini (de ex. $Na_2O + K_2O$ și, în special, $K_2O + Li_2O$) duce la o neutralizare a influenței pe care o exercită fiecare oxid în parte asupra proprietăților enumerate, abătîndu-se astfel de la liniaritatea proprietăților și de la regula aditivității. În schimb, alte proprietăți ale sticlei ca densitatea sau dilatarea termică, sînt mult mai puțin afectate de acest efect.

Cînd cei doi oxizi alcalini sînt prezenți în raport de 1 : 1, efectul este maxim, respectiv conductivitatea electrică este minimă. În cazul durității și al densității însă maximul efectului nu coincide cu raportul 1 : 1.

Efectul amintit are loc atît în cazul sticlelor de silicați cît și în a celor de borați și fosfați.

Modificarea proprietăților amintite — la înlocuirea unui ion alcalin cu altul — este rezultatul unor schimbări structurale. Astfel scăderea conductivității electrice a sticlei este cauzată de creșterea forțelor de legătură dintre rețeaua anionică și cei doi ioni alcalini, ceea ce determină scăderea mobilității acestora.

Creșterea rezistenței chimice a sticlei — la sticla cu alcalii micști — este o consecință a creșterii interacțiunii dintre cei doi ioni alcalini diferiți cu ionii de oxigen nepuntați, care cauzează o scădere a polarizabilității lor.

Influența celor doi ioni alcalini diferiți asupra conductivității electrice mai poate fi înțeleasă luînd în considerare cifra de coordinație — cu oxigenul — a acestor ioni, care în cazul litiului este 4—6, în cazul sodiului 6—8 (sau 9), iar pentru potasiu 8—12. Deci fiecare ion alcalin este împachetat într-un anumit fel în sticlă. Cu ridicarea temperaturii și sub acțiunea unui cîmp electric, ionii alcalini se vor deplasa în golurile rețelei. Prezența unui singur fel de ioni alcalini în goluri (implicit a unui singur fel de goluri), deci a unui singur fel de împachetare, permite o ușoară deplasare a acestor ioni în golurile rețelei. Dimpotrivă, prezența unor ioni alcalini cu cifra de coordinație mare alături de alți ioni cu coordinație mică — deci prezența concomitentă a unor goluri mari și a unor goluri mici — frînează deplasarea ionilor diferiți dintr-un anumit gol în alt gol, diferit ca mărime, scăzînd astfel conductivitatea electrică.

Prezența concomitentă a doi ioni alcalini diferiți determină și așa-numita ridicare seculară și depresiunea lui, în cazul sticlelor folosite la fabricarea termometrelor. Stabilizarea volumului acestor sticle reclamă un timp mai îndelungat, deoarece ionii alcalini dintr-o sticlă cu alcalii micști au mobilitate mai mică, fiind mai puternic legați de rețeaua anionică.

Un alt efect menționat în cazul sticlelor silicatice binare este așa-numitul „efect de frînare".

Într-o sticlă silicatică binară de compoziție xMeO; $(100 - x)SiO_2$, unde MeO = CaO, MgO, SrO, BaO sau MnO, conductivitatea electrică crește odată cu creșterea conținutului în MeO. Dacă însă într-o sticlă alcalină binară din sistemul Me_2O-SiO_2 se introduc oxizi MeO — prin substituire de SiO_2 — conductivitatea electrică a sticlei scade. Prezența MeO alături de Me_2O în sticlă determină frînarea mobilității ionilor alcalini, schimbînd — ca și în cazul anterior — proprietățile parțiale ale componenților.

Efectul de frînare apare și în cazul cînd în sticla silicatică alcalină, alături de MeO, se introduc și oxizi de tipul Me_mO_n (B_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2), intensitatea lui depinzînd de raportul:

$$\frac{MeO + Me_mO_n}{Me_2O}$$

Pentru valori mici ale raportului, intensitatea efectului este mai mare, iar natura elementelor Me este mai puțin importantă. Efectul de frînare este bine ilustrat în cazul rezistenței sticlei la acțiunea apei. Astfel hidroliza alcaliilor din sticlele binare alcaline este mai intensă decît în cazul sticlelor cu același conținut de alcalii, dar care mai conțin și oxizi MeO și Me_mO_n.

Introducerea CaO (sau MeO) într-o sticlă de silicat de sodiu duce la comprimarea norului de electroni în jurul ionilor de O^{2-}.

Creșterea stabilității chimice a sticlelor silico-calcosodice, în raport cu cele silico-sodice, poate fi considerată ca rezultat al unei mai bune ecranări a ionilor O^{2-}. Astfel pătrunderea protonilor într-o sticlă în care ionii de O^{2-} sînt polarizați — mai slab — de un ion Si^{4+} și doi ioni alcalini este mai ușoară decît în cazul sticlei în care ionii O^{2-} sînt polarizați — mai intens — de un ion Si^{4+}, un ion alcalin și un ion de Ca^{2+}. Această polarizare duce la micșorarea sarcinii parțiale a O^{2+}, deci scade afinitatea față de proton, devenind mai puțin electronegativ.

Scăderea conductivității electrice poate fi considerată ca un efect al creșterii compactizării rețelei și implicit al rigidizării ei.

Ambele efecte fac dificilă aplicarea regulii aditivității la calculul proprietăților sticlei.

În sistemele silicatice ternare alcaline limitele domeniului de formare a sticlei sînt mai largi decît în sistemele binare alcaline. Adausul celui de al doilea oxid alcalin face ca domeniul de cristalizare să se deplaseze spre valori mai mici ale lui Y, respectiv să se îngusteze. Prezența concomitentă a doi ioni alcalini influențează procesul cristalizării prin două mecanisme diferite. Respectiv, creșterea numărului componenților prin adausul celui de al doilea oxid alcalin mărește gradul de dezordine și frînează ordonarea particulelor și deci și cristalizarea. Pe de altă parte, scăderea valorii lui Y determină o fragmentare mai avansată a lanțurilor de tetraedri și deci o scurtare a lor. Aceasta face să scadă viscozitatea și implicit să crească posibilitățile de cristalizare, contracarînd astfel efectul anterior.

Cîmpul de formare a sticlei în unele sisteme ternare este prezentat în figurile III.18, III.19 și III.20.

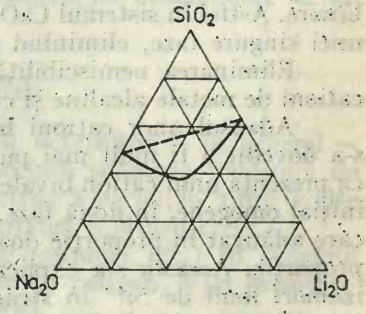


Fig. III.18. Cîmpul de formare a sticlei în sistemul: $Na_2O-Li_2O-SiO_2$.

În general, îngustarea limitei domeniului de compoziții în care are loc cristalizarea sticlelor si-

licatice alcaline se poate realiza introducînd în compoziția sticlei oxizi de tipul $Me^{II}O$ (Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ni sau Cd) sau de tipul $Me^{III}_2O_3$ (Me^{III} = Al, Fe, Cr, As sau Sb) cînd valoarea lui Y scade. Prezența acestor ioni bivalenți și trivalenți exercitînd o forță de atracție puternică leagă

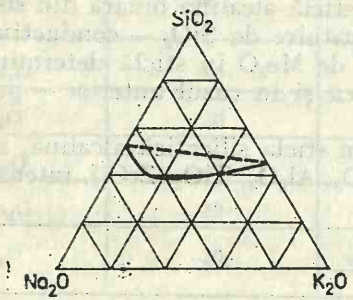


Fig. III.19. Cîmpul de formare a sticlei în sistemul: $K_2O-Na_2O-SiO_2$.

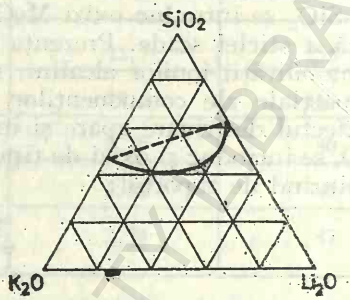


Fig. III.20. Cîmpul de formare a sticlei în sistemul: $K_2O-Li_2O-SiO_2$.

lanțurile între ele, formînd legături cu ionii de oxigen, mărind astfel viscozitatea și deci scăzînd posibilitatea de ordonare. Un oxid cu o puternică influență de acest fel este PbO. Astfel chiar și compoziția $K_2O.2PbO.SiO_2$ prin topire și răcire formează sticlă. Păstrarea tendinței de formare a sticlei și în cazul compozițiilor bogate în PbO este explicată prin posibilitatea plumbului de a forma legături între lanțuri, de forma Si—O—Pb—O—Pb—O—Si, și prin formarea unor tetraedri PbO_4, ceea ce îngustează domeniul de cristalizare.

16.3. Sticle silicatice binare cu oxizi ai metalelor calcoalcaline

Limitele de formare a sticlei în sistemele silicatice binare sînt următoarele: 40% mol. BaO, 40% mol. SrO, 56,7% mol. CaO și 42,5% mol. MgO.

În cazul ultimelor trei sisteme se observă o mare tendință de separare a fazelor. Astfel în sistemul $CaO-SiO_2$ pentru compoziții cuprinse între 1—28% gr. CaO, la temperaturi chiar și deasupra celei lichidus, există două faze nemiscibile. Din cauza acestei nemiscibilități, aceste sticle prezintă o mică importanță practică.

Diminuarea nemiscibilității celor două faze, sau chiar eliminarea ei, se poate realiza prin adăugarea unei cantități mici dintr-un al treilea oxid, rezultînd astfel o singură fază. Procedeul dă rezultate mai ales în sisteme boratice și silicatice binare. Astfel în sistemul $CaO-SiO_2$ adausul de 2% masă K_2O duce la formarea unei singure faze, eliminînd pericolul de separare a fazelor.

Eliminarea nemiscibilității se realizează în mod mai eficient la adausul de cationi de metale alcaline și cu cît potențialul ionic al ionului alcalin este mai mic.

Adausul unor cationi bivalenți (sau trivalenți), chiar și în cantitate mare, s-a dovedit a fi mult mai puțin eficient, sub acest aspect. Există chiar pericolul ca prezența unui cation bivalent, cu sarcină mare, să declanșeze separarea unei faze, inițial omogene, în două faze. O excepție de la această regulă o constituie Al_2O_3 care adăugat în proporție doar de 1% face ca CaO și SiO_2 să fie miscibili în orice proporție. Aceasta s-a explicat prin posibilitatea ionilor de Al^{3+} de a substitui izomorf ionii de Si^{4+} în structura sticlei.

Pentru tehnologi are importanță practică comportarea la încălzire a amestecului binar $CaCO_3-SiO_2$.

În figura III.21 este prezentată dependența între viteza reacției dintre SiO_2 și $CaCO_3$ și valoarea raportului $SiO_2/CaCO_3$. După cum rezultă din figură, viteza reacției crește cu valoarea raportului $SiO_2/CaCO_3$.

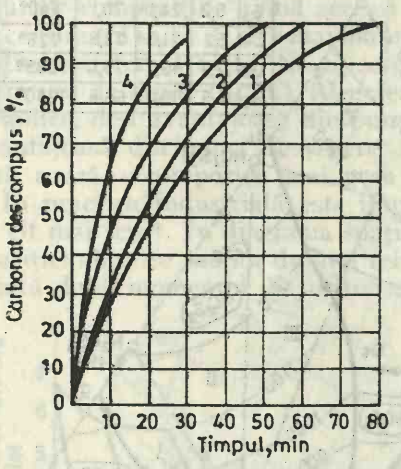


Fig. III.21. Dependența vitezei reacției dintre SiO_2 și $CaCO_3$ în funcție de valoarea raportului $SiO_2/CaCO_3$:

$$1 \cdot \frac{SiO_2}{CaCO_3} = 1; \quad 2 \cdot \frac{SiO_2}{CaCO_3} = 2;$$

$$3 \cdot \frac{SiO_2}{CaCO_3} = 3; \quad 4 \cdot \frac{SiO_2}{CaCO_3} = 4$$

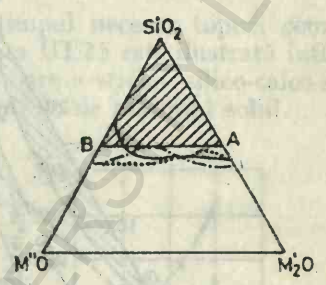


Fig. III.22. Domeniile de formare a sticlei în diferite sisteme silicatice ternare: $Me^{II}O-Me^{I}O-SiO_2$:

———— sistemul $SrO-K_2O$;
– – – – sistemul $SrO-Na_2O$;
. . . . sistemul $CaO-K_2O$;
—.—.—.— sistemul $CaO-Na_2O$.

16.4. Sticle silicatice tehnice

Dintre sticlele silicatice tehnice din sistemul $SiO_2-Me^{II}O-Me^{I}_2O$(Me^{II} = =ion bivalent; Me^{I} = ion monovalent), cele din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ au cea mai mare importanță practică, deoarece sticlele obișnuite (de menaj, ambalaj și geam) aparțin — compozițional — acestui sistem.

Domeniul de compoziție în care este posibilă formarea sticlei în aceste sisteme este prezentat în figura III.22.

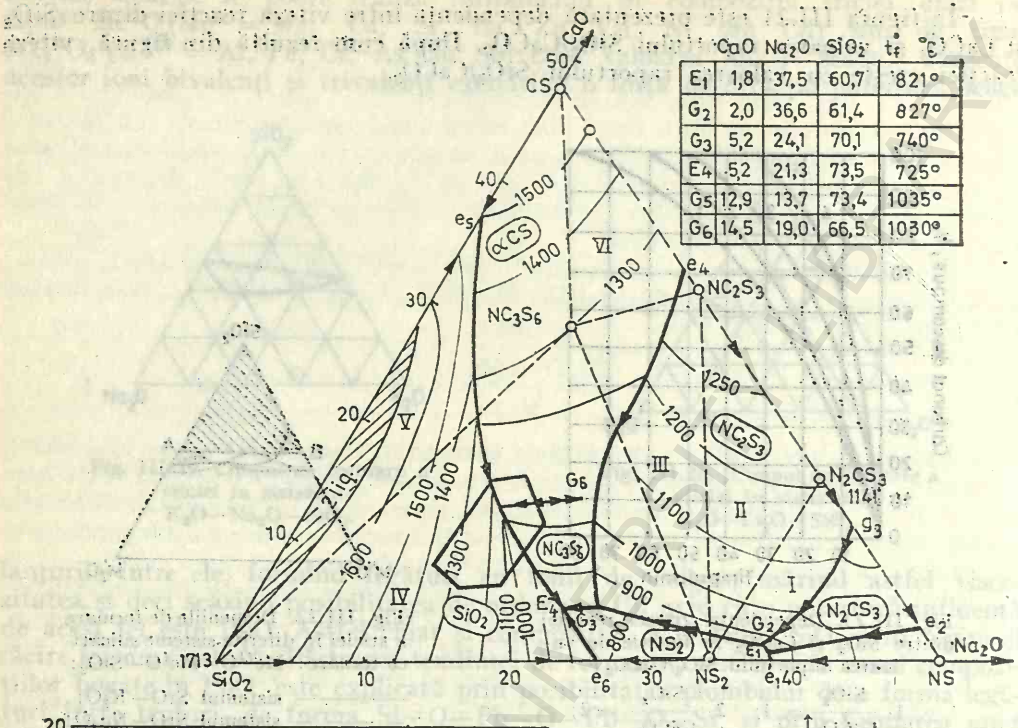
După cum se vede limitele domeniului de formare a sticlei sînt apropiate de linia A—B, care unește punctele ce reprezintă compozițiile binare care au un conținut de 50% mol SiO_2.

16.4.1. Sticle silico-calco-sodice ($Na_2O-CaO-SiO_2$)

Introducerea de CaO într-o sticlă silico-sodică determină — în general — creșterea coeziunii în rețea. Aceasta are drept consecință scăderea tendinței de cristalizare, a dilatării termice și a conductivității electrice a sticlei, în timp ce alte proprietăți, ca stabilitatea chimică a sticlei și viscozitatea topiturii cresc.

Locul sticlelor silico-calco-sodice obișnuite (de geamuri etc.) în sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ este determinat în figura III.23 de un poligon, aflat în subsistemul $SiO_2-NS_2-NC_2S_6$.(N=Na_2O; C=CaO; S=SiO_2).

Reprezentarea — în detaliu — a unei părți a sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$ este făcută în figura III.24 [37].



	CaO	$Na_2O \cdot SiO_2$		t_f °C
E_1	1,8	37,5	60,7	821°
G_2	2,0	36,6	61,4	827°
G_3	5,2	24,1	70,1	740°
E_4	5,2	21,3	73,5	725°
G_5	12,9	13,7	73,4	1035°
G_6	14,5	19,0	66,5	1030°

Fig. III.23. Locul sticlelor tehnice in sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$.

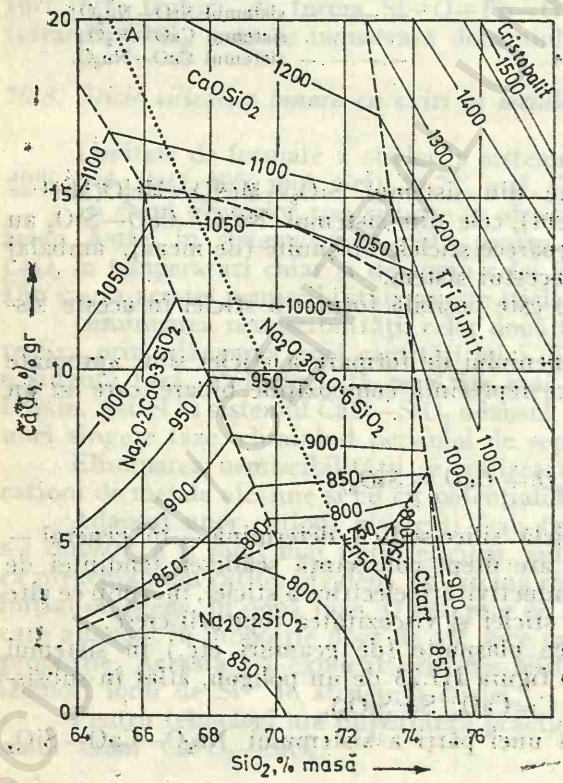


Fig. III. 24. Echilibre termice într-un domeniu de compoziții al sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$.

Pentru compozițiile din această diagramă, conținutul în Na_2O se află scăzînd % CaO + % SiO_2 din 100.

După cum se observă din figura III.23 și III.24, cu cît compozițiile din diagramă au un conținut mai bogat în SiO_2 și CaO, cu temperatura indicată pe izoterme (care unesc compozițiile avînd aceeași temperatură lichidus), este mai ridicată și cu cît conținutul în Na_2O este mai mare, cu atît temperatura de topire este mai mică.

În subsistemul SiO_2—NC_2S_6 se găsește eutecticul E_4 avînd cea mai scăzută temperatură de topire (725°C). Alegerea compoziției eutectice pentru sticlele silico-calco-sodice, deși avantajoasă din punct de vedere al temperaturii de topire, este dezavantajoasă din punct de vedere al stabilității hidrolitice, preferînd — din această cauză — compoziții mai greu fuzibile.

În practica industrială este important ca timpul necesar topirii complete, să fie cît mai scurt. În diagrama spațială din figura III.25 este ilustrată influența compoziției chimice asupra duratei relative de formare a sticlei silico-calco-sodice apreciată după momentul dispariției ultimelor granule de material solid.

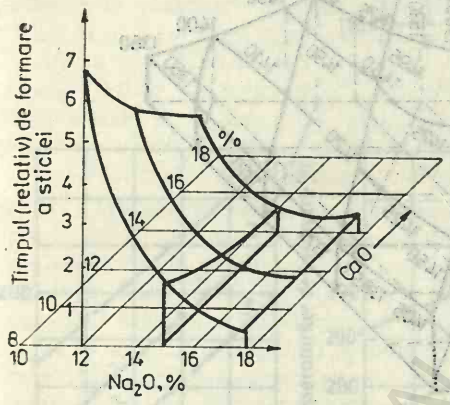


Fig. III.25. Timpul (relativ) de formare a sticlelor silico-calco-sodice.

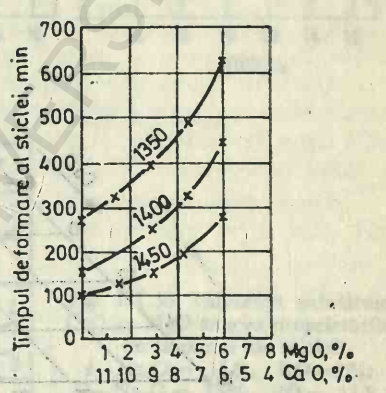


Fig. III.26. Influența MgO asupra timpului de formare a sticlelor. Sticla de bază: SiO_2 = 72%; Al_2O_3 = = 1,5%; RO = 11%; Na_2O = 15%.

Din această diagramă rezultă că viteza de formare a sticlei crește mai ales prin mărirea conținutului în Na_2O pe seama SiO_2. Și CaO are o influență similară dar de intensitate mult mai redusă.

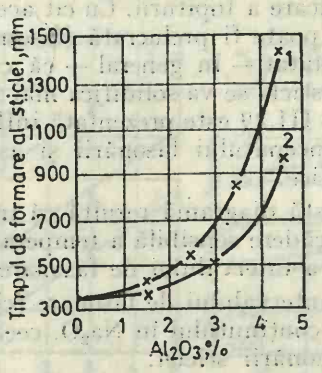


Fig. III.27. Influența Al_2O_3 asupra timpului de formare a sticlei. 1 — substituirea Na_2O; 2 — substituirea SiO_2: Sticla de bază: SiO_2 = 73,5%; CaO = 8%; MgO = 3%; Na_2O = 15,5%.

În figurile III.26 și III.27 este prezentată influența oxidului de magneziu și a oxidului de aluminiu asupra duratei de topire a sticlei.

Introducerea MgO în sticlă, prin înlocuirea Na_2O sau a CaO, are un efect negativ asupra timpului de formare a sticlei și acest efect este mai intens la înlocuirea Na_2O.

Din figura III.27 rezultă că substituirea atît a Na_2O cît și a SiO_2 cu Al_2O_3 determină o creștere a duratei de formare a sticlei, efectul fiind mai intens în primul caz.

Scăderea vitezei de topire a sticlei pe seama Al_2O_3 se realizează mai ales la temperaturi joase. Creșterea duratei de topire a sticlei, în cazurile semnalate mai sus, apare ca rezultat al creșterii viscozității topiturii, care este dependentă în mare măsură de compoziția chimică a sticlei, dependență ilustrată în figura III.28.

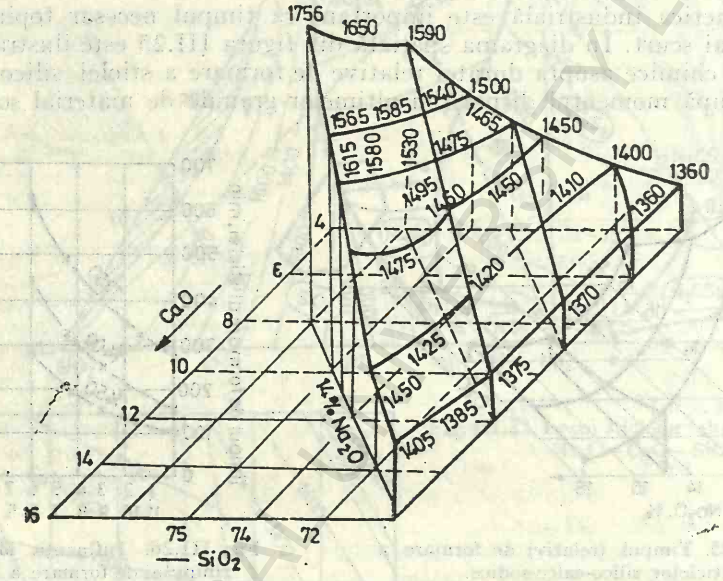


Fig. III.28. Influența compoziției sticlelor silico-calco-sodice asupra temperaturii de topire, la care viscozitatea este egală cu 10^3 poise.

Oxizii care măresc durata de topire măresc și viscozitatea topiturii.

Alături de durata de topire, o altă proprietate importantă o constituie viteza de solidificare a topiturii. Cu cît aceasta este mai mică cu atît sticla este mai „lungă" și ea poate fi prelucrată (fasonată) în condiții mai favorabile.

S-a constatat — în general — că cu cît temperatura de fasonare este mai înaltă, cu atît sticla se va solidifica mai repede, adică va fi mai „scurtă".

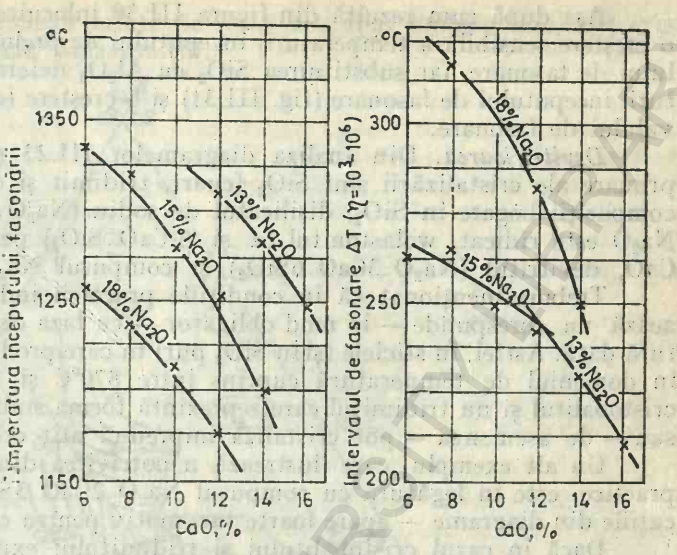
În figura III.29 este prezentată influența compoziției chimice a sticlei asupra temperaturii începutului fasonării și asupra intervalului de fasonare la sticlele silico-calco-sodice.

Din această diagramă rezultă că introducerea CaO în sticlă (în contul SiO_2) conduce la o scădere sensibilă a temperaturii începutului de prelucrare și totodată la o îngustare a intervalului de fasonare, făcînd sticla mai „scurtă".

Mărirea intervalului de fasonare (cînd sticla este mai „lungă") se realizează prin creșterea conținutului în Na_2O, ceea ce are ca efect și scăderea temperaturii începutului fasonării sticlei.

Influența substituirii CaO cu MgO și a SiO_2 cu Al_2O_3 asupra proprietăților de prelucrare a sticlei este prezentată în figurile III.30 și III.31.

Fig. III.29. Variația temperaturii începutului fasonării și a intervalului de fasonare la sticlele silico-calco-sodice.



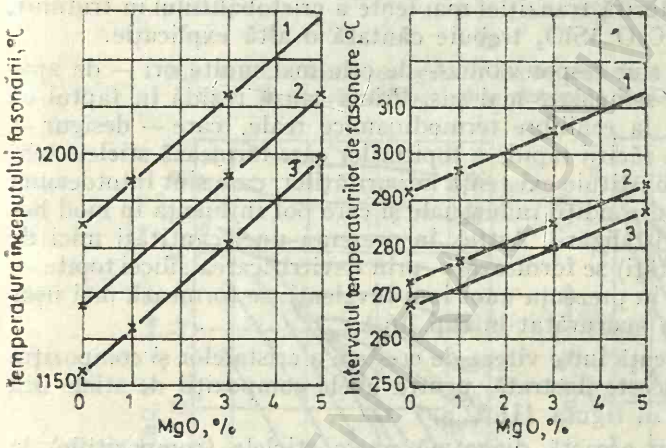


Fig. III.30. Influența substituirii CaO cu MgO asupra proprietăților de fasonare ale sticlei:
1—Na_2O = 15%, RO=9%;
2—Na_2O = 13%, RO = 13%;
3—Na_2O = 15%, RO = 11%.

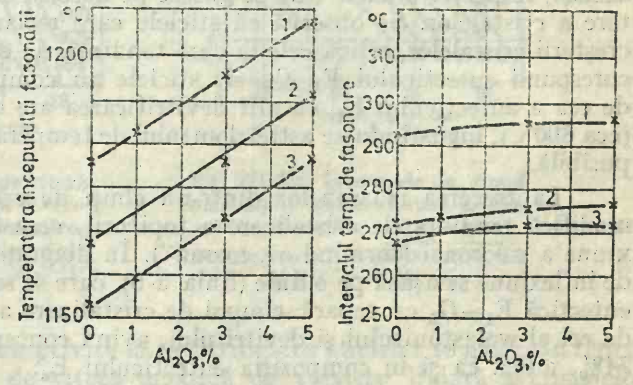


Fig. III.31. Influența substituirii SiO_2 cu Al_2O_3 asupra proprietăților de prelucrare ale sticlei:
1 — Na_2O = 15%, CaO = 9%;
2 — Na_2O = 13%, CaO = 13%;
3 — Na_2O = 15%, CaO = 12%.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Așa după cum rezultă din figura III.30 înlocuirea CaO cu MgO conduce la o creștere sensibilă a temperaturii începutului de prelucrare și la mărirea intervalului de fasonare, iar substituirea SiO_2 cu Al_2O_3 determină o creștere a temperaturii începutului de fasonare (fig. III.31) și o creștere (dar mult mai mică) a intervalului de fasonare.

Devitrificarea. Din analiza diagramelor III.23 și III.24 rezultă că fazele primare ale cristalizării sînt SiO_2 (cuarț, tridimit și cristobalit) în domeniul de compoziții bogate în SiO_2, disilicatul de sodiu ($Na_2O.2SiO_2$) cînd conținutul în Na_2O este ridicat, wolastonitul (α și β-$CaO.SiO_2$) pentru compoziții bogate în CaO, devitritul ($Na_2O.3CaO.6SiO_2$) și compusul $Na_2O.2CaO.3SiO_2$.

Trebuie menționat că în condițiile practicii industriale, faza care cristalizează nu corespunde — în mod obligator — cu faza cea mai stabilă la o temperatură dată. Astfel, în sticlele (și în SiO_2 pur) în care produsul devitrificării este SiO_2, în domeniul de temperatură cuprins între 870°C și 1470°C cristalizează adesea cristobalitul și nu tridimitul care reprezintă forma stabilă la această temperatură, sau — de asemenea — pot cristaliza împreună atît cristobalitul cît și tridimitul.

Un alt exemplu, care ilustrează nepotrivirea dintre diagrame și rezultatele practice, este în legătură cu compusul $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ care — diferit de indicațiile din diagrame — apare foarte rar, motiv pentru care nici nu are nume.

Dacă în cazul cristobalitului și tridimitului explicația ar putea consta în asemănarea mai mare dintre microstructura sticlei de cuarț și a cristobalitului, decît cea a tridimitului și datorită tranziției mai lente a cristobalitului în tridimit, în cazul compusului $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ trebuie căutată o altă explicație.

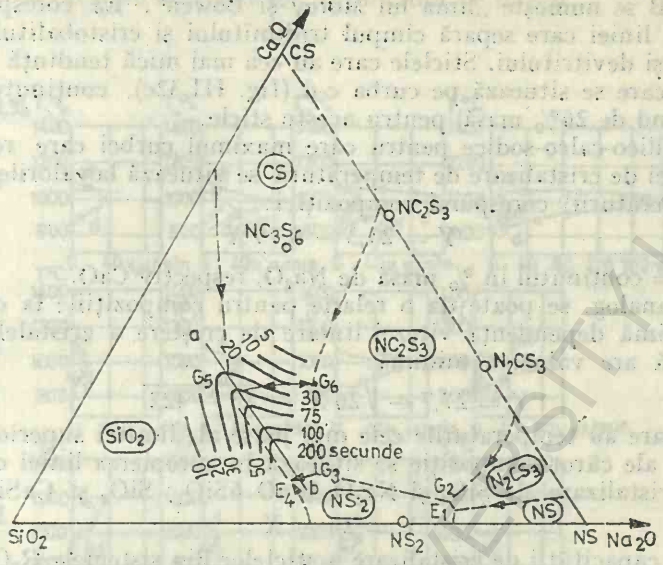
Două cauze principale sînt responsabile — de cele mai multe ori — de apariția unor nepotriviri ca cele semnalate mai sus. Prima cauză rezidă în faptul că diagramele de faze se referă la echilibre termodinamice reale, care — desigur — nu se pot realiza în condițiile răcirii rapide a topiturilor care formează sticlele tehnice. Cea de a doua cauză o constituie existența impurităților, care sînt întotdeauna prezente în sticlele obținute în condiții industriale și care pot influența în mod hotărîtor evoluția procesului cristalizării. Astfel, în prezența unei cantități mici de ioni alcalini (aflați ca impurități) se formează — prin devitrificarea silicei topite — mai ușor tridimit, în timp ce în prezența unor ioni bivalenți, se formează mai ușor cristobalit, așa după cum s-a mai arătat în cap. 16.1.

Există o strînsă dependență între viteza de creștere a cristalelor și compoziția sticlelor. Această dependență este ilustrată, pentru unele compoziții de sticle din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$, în figura III.32.a.

Curbele (izocronele) din această diagramă unesc sticlele (compozițiile) la care timpul (în secunde) necesar creșterii cristalelor pînă la lungimea de 10 μ este același, respectiv sticlele care se găsesc pe aceeași curbă au aceeași viteză de creștere a cristalelor. Se observă că sticlele care reclamă cel mai lung timp necesar creșterii cristalelor, adică cele la care tendința de devitrificare este cea mai mică, corespund eutecticului E_1. Cu cît sticlele au compoziția chimică mai apropiată de cea a autecticului E_4, cu atît devitrificarea are loc la o temperatură mai joasă (cca 800°C), îngustîndu-se astfel domeniul de temperatură în care devitrificarea este posibilă.

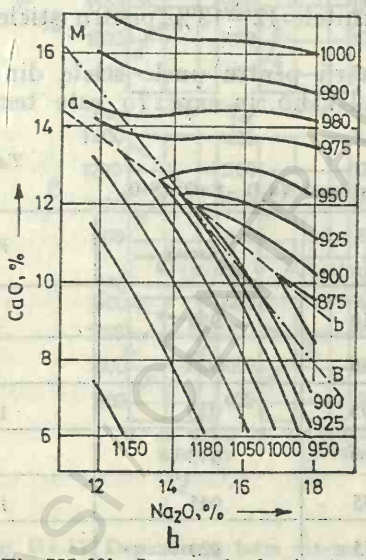
La trecerea izocronelor dintr-un cîmp de cristalizare primară în altul, se modifică tendința de cristalizare a topiturii, ceea ce se manifestă printr-o inflexiune a izocronei (formînd o „coamă"). În diagrama $Na_2O—CaO—SiO_2$, punctele de inflexiune se așază pe o linie (linia a-b), care se suprapune aproximativ pe curba eutectică $E_4—G_5$ ce separă cîmpul de cristalizare al cristobalitului și tridimitului, de cel al wolastonitului și devitritului, avînd concentrația în SiO_2 de aproximativ 74%, adică ca și în compoziția eutecticului E_4.

Prin devitrificarea sticlelor aflate pe linia a-b apar ambele faze, atît cristobalitul cît și devitritul sau wolastonitul.



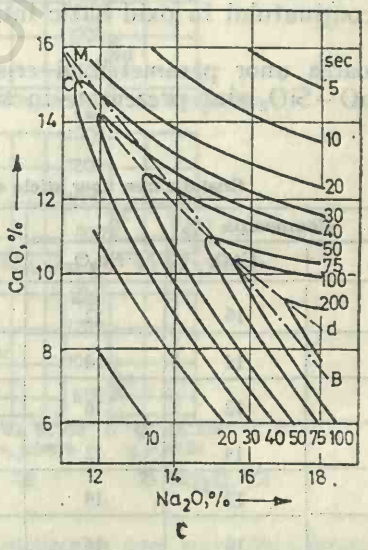
a

Fig. III.32a. Liniile de egală viteză de creștere a cristalelor (izocrone) la sticlele tehnice din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$



b

Fig. III.32b. Izotermele de viteză maximă de creștere liniară a cristalelor, pentru sticlele silico-calco-sodice. Ecuațiile dreptelor sînt: a—b: $y = 23{,}3-0{,}79x$; M — B: $y = 26-x$.



c

Fig. III.32c. Izocronele de viteză maximă de creștere liniară a cristalelor. Ecuațiile curbelor sînt:
c—d: $y = 27{,}7-\sqrt{26x-x^2-422}$
M—B: $y = 26-x$.

Date de interes practic cu privire la devitrificarea sticlelor se găsesc în figura III.32b, ilustrînd izotermele de viteză maximă de creștere liniară a cristalelor

și în figura III.32c, ilustrînd izocronele de viteză maximă de creștere liniară a cristalelor, parametrii care caracterizează această proprietate.

Linia M-B se numește „linia lui Morey și Bowen". Ea corespunde, în diagrama de faze, liniei care separă cîmpul tridimitului și cristobalitului, de cel al wolastonitului și devitritului. Sticlele care au cea mai mică tendință de cristalizare au compoziții care se situează pe curba c-d (fig. III.32c), conținutul în Na_2O și CaO (suma) fiind de 26% masă, pentru aceste sticle.

Sticlele silico-calco-sodice pentru care maximul curbei care reprezintă dependența vitezei de cristalizare de temperatură se situează la valorile cele mai scăzute (ale temperaturii) corespund compoziției:

$$Y = 23{,}3 - 0{,}79\,X$$

unde: X și Y = conținutul în % masă de Na_2O, respectiv CaO.

În mod analog, se poate da o relație pentru compozițiile la care ordonata curbei ce exprimă dependența vitezei liniare de creștere a cristalelor în funcție de temperatură are valoarea minimă:

$$Y = 27{,}7 - \sqrt{26\,X - X^2 - 422}$$

Sticlele care au temperaturile cele mai joase ale limitei superioare de cristalizare sînt cele ale căror compoziție se situează în apropierea liniei ce delimitează cîmpurile de cristalizare ale SiO_2 și $Na_2O.3CaO.6SiO_2$; SiO_2 și $CaSiO_3$ și la care:

$$Y = 26 - X$$

Scăderea capacității de cristalizare a sticlelor din sistemele $R_2O—CaO—SiO_2$ se obține la înlocuirea — în cantități echimoleculare — a oxizilor bazici cu masa moleculară mai mică, cu oxizi avînd masă moleculară mai mare, iar scăderea limitei superioare (de temperatură) a cristalizării se realizează — de regulă — prin mărirea conținutului în oxid bazic între limitele 12—18% pentru sticlele industriale.

Valoarea unor parametrii ai cristalizării pentru unele sticle din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ sînt prezentate în tabelul III.5, în care T_L este temperatura

Tabelul III. 5

Cristalizarea unor sticle din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$

Compoziția (%)			T_L	T_{vmax}	V_{max}
SiO_2	CaO	Na_2O			
72	16	12	1110	990	34
72	14	14	1055	980	32
72	12	16	995	925	16,7
74	14	12	1150	975	15
74	12	14	1055	945	15,5
74	10	16	975	920	7,6
74	8	18	925	875	3,1
76	10	14	1155	1055	15,3
76	8	16	1100	1005	10,5
76	6	18	1010	910	7,5

lichidus, $T_{v\,max}$ este temperatura vitezei maxime de cristalizare, iar V_{max} — viteza maximă de creștere a cristalelor, în microni pe minut.

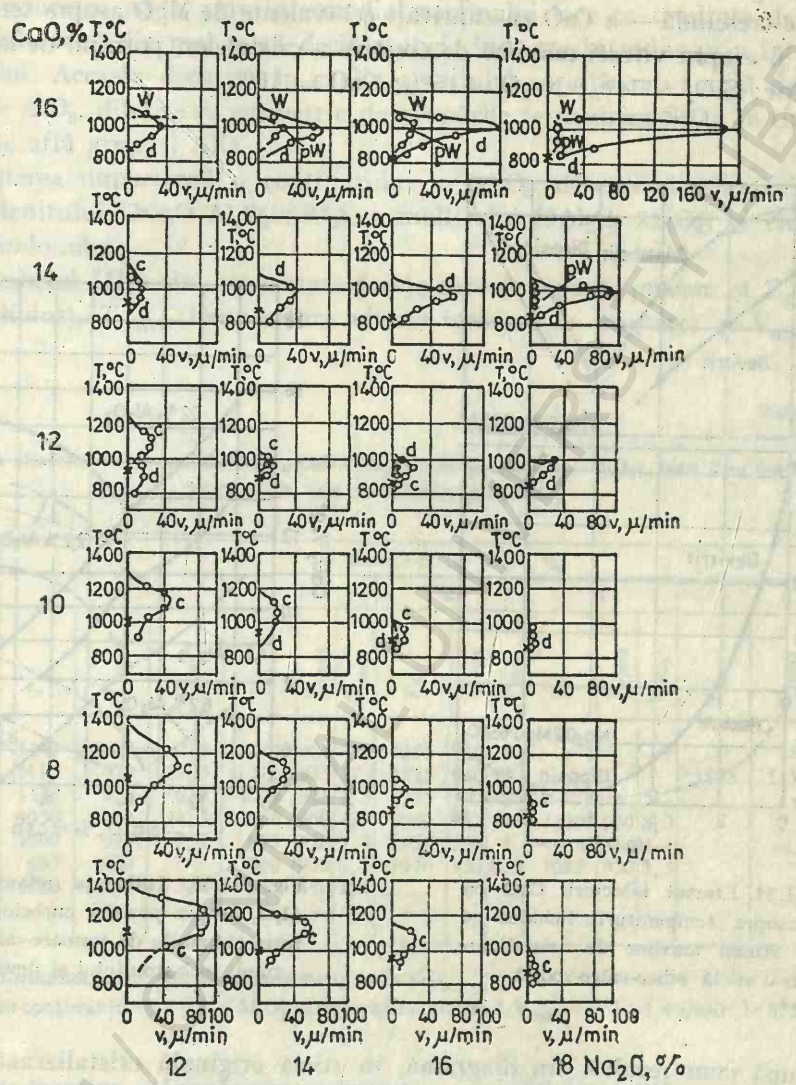


Fig. III.33. Dependența între viteza de cristalizare a unor sticle din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ și compoziție.
W — wolastonit (β-$CaSiO_3$); pW = pseudowolastonit (α-$CaSiO_3$); d = devitrit ($Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$); c = cristobalit; x = temperatura de deformare practică a epruvetelor din sticlă; temperatura de descompunere a devitritului (1045°C) este notată punctat.

În figura III.33 sînt prezentate curbele vitezei liniare de creștere ale unor cristale (în microni pe minut) pentru unele sticle din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$.

În sticlele silicatice tehnice, alături de Na_2O, CaO și SiO_2 se mai introduce — în mod obișnuit — MgO și Al_2O_3 (în proporție de 1—5% respectiv 1—3%), a căror prezență influențează de asemenea devitrificarea acestor sticle.

În figura III.34 este prezentată influența pe care o are substituirea — în proporție crescîndă — a CaO cu cantități echivalente de MgO asupra temperaturii lichidus și asupra vitezei maxime de creștere a cristalelor, pornind de la sticla de compoziție: $SiO_2 = 74\%$; $Na_2O = 16\%$; $CaO = 10\%$

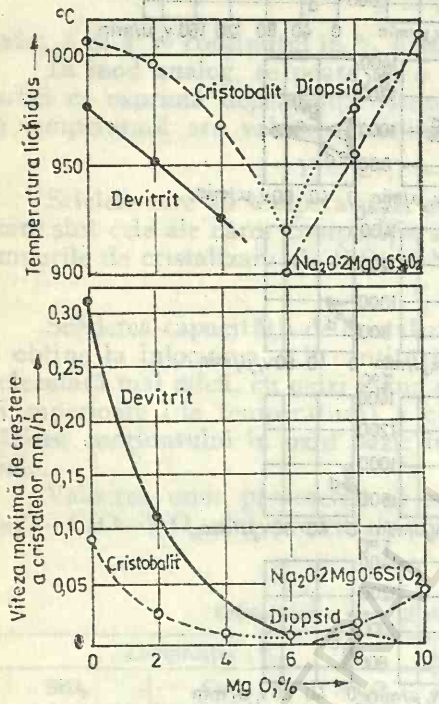


Fig. III.34. Efectul înlocuirii CaO cu MgO asupra temperaturii lichidus și asupra vitezei maxime de cristalizare într-o sticlă silico-calco-sodică.

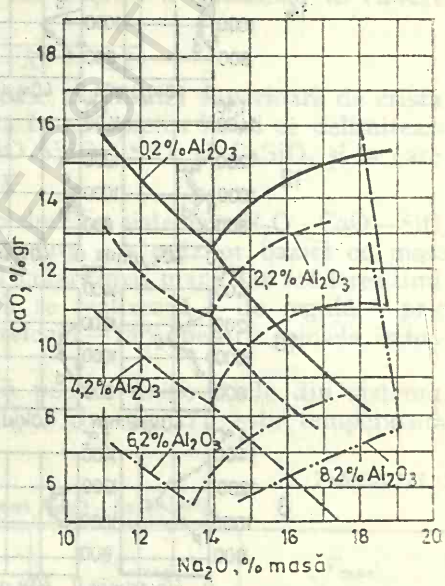


Fig. III.35. Influența adausurilor de Al_2O_3 asupra poziției curbelor limitrofe între cîmpurile de formare ale tridimitului, wolastonitului și devitritului.

După cum rezultă din diagramă, în sticla originală cristalizează mai ales cristobalitul, în regiunea temperaturii lichidus (1010°C), iar la temperaturi mai joase, cristalizează cu o viteză mare devitritul.

Înlocuirea CaO cu MgO pînă la 6% determină — la această sticlă — scăderea atît a vitezei de cristalizare cît și a temperaturii lichidus, avînd un efect fondant. Depășind acest conținut în MgO, cristalizează de asemenea $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ și diopsidul.

Introducerea Al_2O_3 în proporție de 1—3% în sticla silico-calco-sodică comună face ca sticla să se întărească într-un timp mai îndelungat (sticlă „lungă"), ceea

ce ușurează fasonarea ei, mărește stabilitatea chimică și împiedică devitrificarea ei. Pentru acest conținut în sticlă, Al_2O_3 determină o scădere a vitezei maxime de cristalizare și de asemenea scăderea limitei superioare a temperaturii de cristalizare, cînd conținutul în Na_2O nu depășește 14%.

Introducerea Al_2O_3 prin intermediul caolinului face ca tendința de cristalizare a sticlelor să fie mai mică decît atunci cînd este introdus prin intermediul feldspatului. Aceasta deoarece în caolin aluminiul se află sub formă de grupări octaedrice AlO_6, diferite ca geometrie de grupările tetraedrice SiO_4, în timp ce în feldspat se află grupări AlO_4.

Creșterea importantă a conținutului în Al_2O_3 determină — uneori — separarea gehlenitului ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$), a mullitului ($3Al_2O_3.2SiO_2$) și chiar separarea corindonului.

În tabelul III.6 sînt prezentate fazele care se separă, precum și T_L (temperatura lichidus), $T_{v\,max}$ (temperatura vitezei maxime de creștere) și V_{max} (viteza

Tabelul III.6

Cristalizarea sticlelor în sistemul $Na_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (faza 1 — SiO_2; faza 2 — devitrit $Na_2O.3CaO.6SiO_2$ sau wolastonit β-$CaSiO_3$)

Na_2O %	Faza	Conținut de Al_2O_3 %														
		0			1			2			4			6		
		T_L	$T_{v\,max}$	V_{max}	T_L	$T_{v\,max}$	V_{max}	T_L	$T_{v\,max}$	V_{max}	T_L	$T_{v\,max}$	V_{max}	T_L	$T_{v\,max}$	V_{max}
12*	1	1140	1025	9,3	1110	985	3,3	1055	960	3				—	—	—
	2	1115	975	17,5	1120	975	17	1125	980	15				1175	1150	25,5
14	1	1120	950	6,5	1030	925	3,5	975	900	1	—	—	—			
	2	1050	960	12,5	1060	960	12	1080	965	11	1110	960	8,3			
16	1	1090	925	7,7	980	910	3,3	950	900	1	—	—	—			
	2	985	920	7	1000	925	6,5	1010	930	6,5	1025	950	5,3			
18**	1	1020	860	3,4	945	840	1,5									
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					

* Se formează ca și pseudowolastonitul α-$CaSiO_3$.

** La un conținut între 3—5% Al_2O_3 se separă numai faza 2, v_{max} = 1,3—1,4 μ/min, la 875—900°C

maximă de creștere — în microni pe minut — a cristalelor) pentru sticlele cu compoziție: 74% ($SiO_2 + Al_2O_3$) și 26% ($CaO + Na_2O$). În acest tabel faza 1 este SiO_2, iar faza 2 devitrit ($Na_2O.3CaO.6SiO_2$) sau wolastonit (β-$CaSiO_3$).

În figura III.35 este prezentată modificarea poziției curbelor limitrofe între cîmpurile de formare ale tridimitului, wolastonitului și devitritului sub influența adausurilor de Al_2O_3.

Tendința de cristalizare a sticlelor din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ scade mult cînd se introduc concomitent MgO și Al_2O_3. Din observațiile obținute din

practică, a rezultat regula conform căreia suma $Al_2O_3 + RO + R_2O$ trebuie să fie de 27—28%, iar conținutul maxim în CaO este de 11%.

Cea mai mică viteză de creștere liniară a cristalelor se realizează în sticlele la care:

$$\frac{\%Al_2O_3}{\%MgO} = 0{,}3 - 0{,}5$$

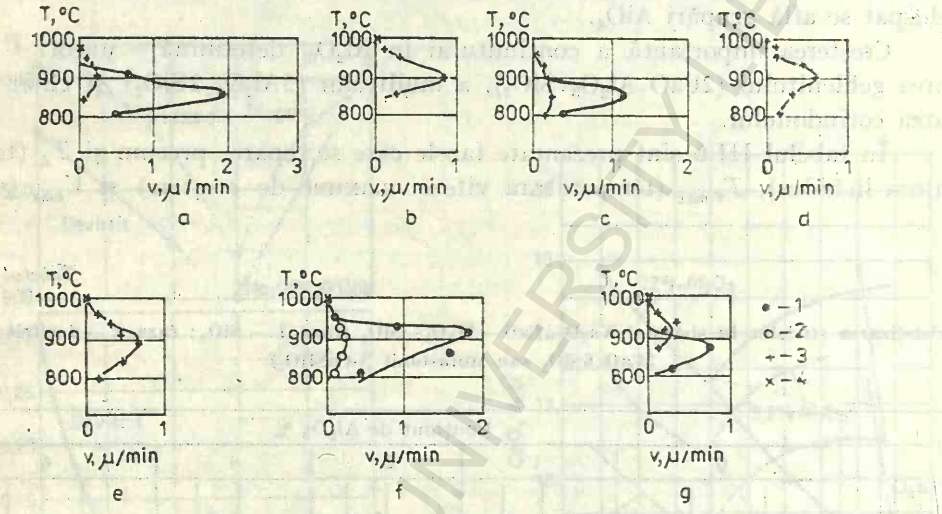


Fig. III.36. Vitezele de cristalizare ale sticlelor cu compoziții: 72,5% SiO_2, 15,0% Na_2O, 12,5% (Al_2O_3 + MgO + CaO) în funcție de temperatură.
a = 1,0% Al_2O_3, 7,5% CaO; b = 1,0% Al_2O_3, 6%CaO; c = 1,5% Al_2O_3 7,0% CaO; d = 1,5% Al_2O_3, 6% CaO; e = 1,5% Al_2O_3, 5,5% CaO; f = 2,0% Al_2O_3, 8,0% CaO; g = 2,0% Al_2O_3, 6,5%CaO; 1 = devitrit; 2 = wolastonit; 3 = diopsid; 4 = nu se observă cristalizare.

În figura III.36 și III.37 sînt prezentate rezultatele privind dependența cristalizării sticlelor cu 5 componenți de compoziția chimică.

Viscozitatea — din punct de vedere tehnologic — este cea mai importantă proprietate a sticlei, condiționînd atît procesul de elaborare cît și pe cel de fasonare al sticlei.

În general se poate considera că topiturile sticlelor silico-calco-sodice au — chiar și la temperaturi ridicate — viscozitate ridicată. În figurile III.38 și III.39 sînt prezentate curbele de egală valoare a viscozității pentru unele topituri la 1100°C, respectiv 1300°C, din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$.

După cum rezultă din aceste diagrame, creșterea conținutului în SiO_2 determină o creștere însemnată a viscozității, în timp ce Na_2O are o influență contrară. Influența exercitată de CaO este dependentă de conținutul în ceilalți oxizi și de temperatură. Astfel, introducerea CaO într-o topitură de $Na_2O—SiO_2$ (deci la temperaturi ridicate) determină o scădere a viscozității, în schimb la temperaturi joase determină o creștere a viscozității.

Introducerea de Al_2O_3 în sticla silico-calco-sodică face ca aceasta să devină mai lungă, adică creșterea viscozității în timp să decurgă mai lent, ceea ce ușurează fasonarea sticlei. Înlocuirea Na_2O cu Al_2O_3 determină o creștere importantă a viscozității. În figura III.38 se observă că la trecerea izocomelor (curbe de egală viscozitate) dintr-un cîmp de cristalizare primară în altul, are loc o modificare a viscozității, ilustrată printr-o inflexiune a izocomelor, care este mai accentuată la 1100°C și mai puțin accentuată la 1300°C. Aceasta se explică prin faptul că în topiturile aflate la 1100°C sînt în curs procese de ordonare, care cresc în intensitate pe măsură ce temperatura scade.

În figura III.40 este prezentată variația viscozității cu temperatura la o sticlă silico-calco-sodică obișnuită.

Valoarea viscozității unei sticle depinde și de conținutul în apă al sticlei. Apa se găsește

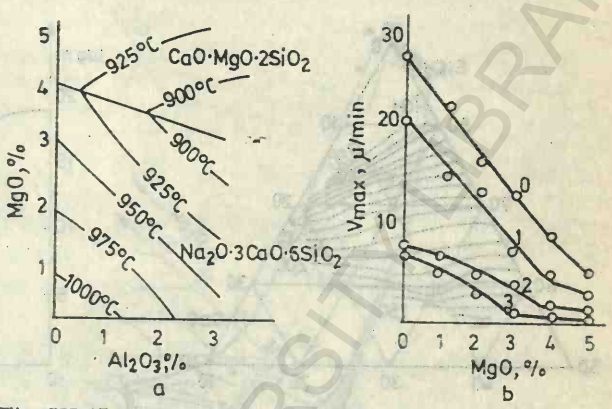


Fig. III.37. Cristalizarea sticlelor cu compoziția (% gr.): 71,5 SiO_2; 15,0 Na_2O; 13,5 (Al_2O_3 + MgO + CaO): *a.* diagrama temperaturii superioare de cristalizare. *b.* dependența vitezei maxime de creștere a cristalelor de compoziție. Cifrele de deasupra curbelor reprezintă conținutul de Al_2O_3 în %.

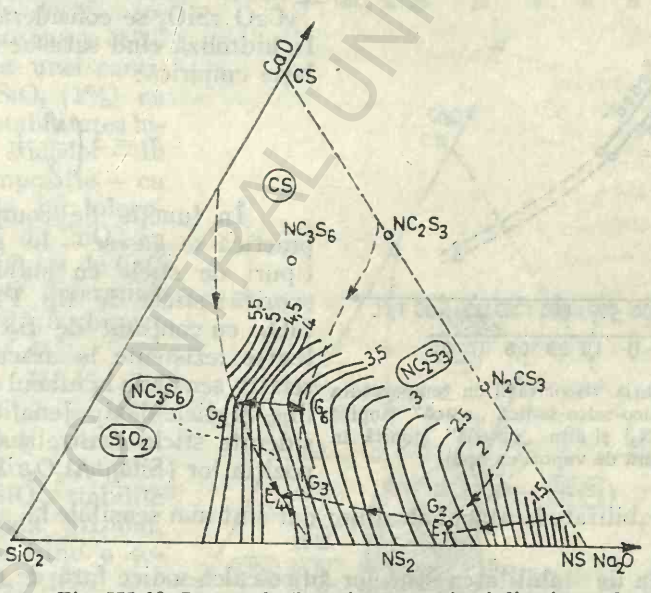


Fig. III.38. Izocomele (log η) unor topituri din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ la 1100°C.

în sticlă sub formă de grupări OH și provine, mai ales, din vaporii de apă aflați în atmosfera cuptorului.

$$\equiv SiO-O-Si\equiv + H_2O \rightarrow 2 \equiv Si-OH$$

În sticlele obișnuite conținutul de apă este de cca 0,03% masă și prezența ei determină o scădere a viscozității, după cum se observă în fig. III.41. Prezența

grupărilor OH determină ruperea punților Si—O—Si și înlocuirea unui oxigen puntat cu două grupări OH, așa cum rezultă din relația anterioară.

Stabilitatea chimică a sticlelor silico-calco-sodice obișnuite, avînd conținut ridicat în SiO_2 (cca 72%) și deci un caracter mai „acid", este mai mare la acțiunea

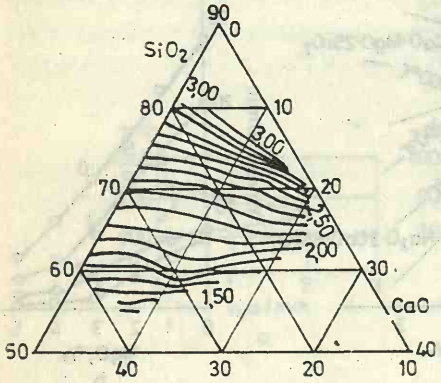


Fig. III.39. Izocomele (log η) unor topituri din sistemul Na_2O—CaO—SiO_2 la 1300°C.

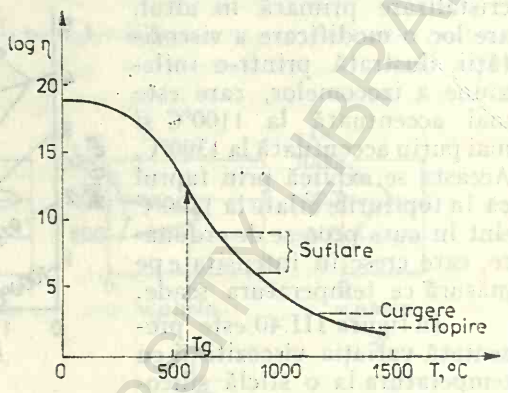


Fig. III.40. Variația viscozității cu temperatura, la o sticlă silico-calco-sodică obișnuită.

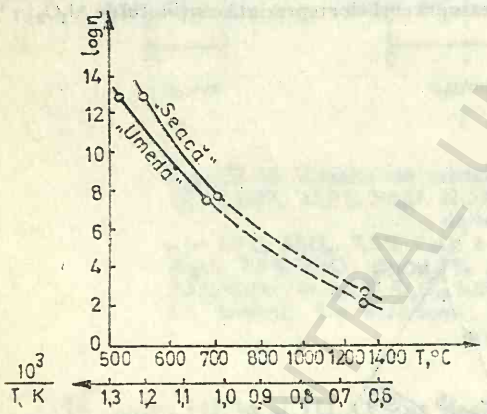


Fig. III.41. Variația viscozității cu temperatura pentru o sticlă silico-calco-sodică „seacă" (topită în atmosferă de N_2) și alta „umedă" (topită în atmosferă de vapori cu apă).

agresivă a apei și acizilor, decît la soluții alcaline. Sticlele de compoziție $xNa_2O.yCaO.zSiO_2$ se consideră că sînt stabile la hidroliză cînd satisfac următoarea relație empirică:

$$x = 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right)$$

În funcție de compoziția lor, în practică se găsesc — în general — două tipuri de sticle cu stabilitate chimică sporită: sticle de tip Pirex bogate în SiO_2, cu conținut de B_2O_3 și care sînt foarte rezistente la atacul acizilor, dar relativ sensibile la atacul soluțiilor alcaline, și sticle de tip Jena, care pot fi considerate sticle neutre și care prin compoziția lor (SiO_2, Al_2O_3, ZnO) dobîndesc o mai mare stabilitate la atacul alcaliilor dar sînt mai sensibile la atacul soluțiilor de acizi.

În funcție de stabilitatea sticlelor silico-calco-sodice față de apă, acestea se împart în cinci clase de stabilitate, iar în ceea ce privește atacul acizilor și alcaliilor în cîte trei clase de stabilitate. Stabilitatea chimică a unei sticle este cu atît mai mare cu cît aparține unei clase hidrolitice mai mici.

În figura III.42 sînt prezentate curbele de egală stabilitate hidrolitică (izolite) a sticlelor din sistemul Na_2O—CaO—SiO_2.

Cifrele de hidroliză în această diagramă reprezintă pierderea în greutate a probei — în miligrame — determinată prin metoda grișului. Această pierdere

rezultă după fierberea în 100 cm³ apă, timp de 5 ore, a unei cantități de $20 \cdot \frac{\rho}{2{,}584}$ (unde ρ = greutatea specifică a sticlei) de pulbere de sticlă obținută prin măcinarea sticlei și sortarea prin sitele de 990 și 2500 ochiuri/cm². Din datele cuprinse în diagramă, rezultă că cu cît conținutul în SiO_2 este mai mare, cu atît stabilitatea chimică a sticlei este mai ridicată și cînd conținutul în Na_2O este mai mare, stabilitatea chimică este mai mică. Înlocuirea Na_2O cu CaO, sau cu Al_2O_3, conduce la creșterea stabilității hidrolitice a sticlei. Substituirea CaO cu MgO pînă la 3% în sticlele silico-calco-sodice, mărește solubilitatea lor — în funcție de compoziția lor chimică — cu peste 11%, iar cînd cantitatea de CaO substituită este de 5%, solubilitatea crește cu cca 28%.

Înlocuirea unei cantități mici de SiO_2 (2%) cu Al_2O_3 mărește stabilitatea hidrolitică a sticlelor — în funcție de compoziție — cu 15 pînă la 47%, iar înlocuirea simultană de SiO_2 cu pînă la 2% Al_2O_3 și de CaO cu 3—5% MgO determină creșterea stabilității chimice a sticlei cu cca 41%.

În figura III.43 sînt prezentate izolitele de solubilitate în soluții alcaline, a sticlelor din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$, stabilite tot prin metoda grișului, agentul de atac fiind o soluție de Na_2CO_3 0,1 N.

După cum se observă în figura III.43, la trecerea dintr-un compartiment de cristalizare în altul, izolitele suferă o inflexiune, ilustrînd astfel dependența dintre structură și stabilitate chimică. Totodată se observă că izolitele cu valoare minimă (corespunzînd unor compoziții de sticlă cu

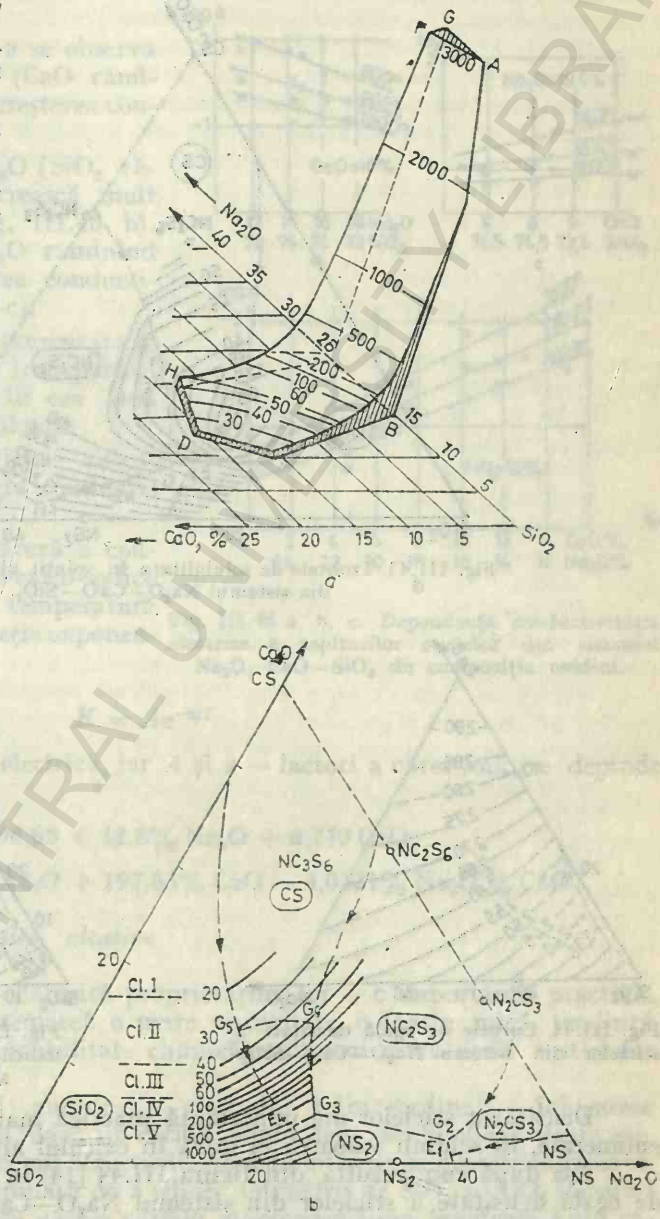


Fig. III.42. Izolitele de solubilitate hidrolitică a sticlelor în sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$.

stabilitate chimică mare) se găsesc pe curba limită care separă domeniul de cristalizare al cristobalitului (SiO_2) de cel al devitritului ($Na_2O.3CaO.6SiO_2$).

Sticlele cu conținut ridicat în Na_2O au stabilitate mică față de soluțiile alcaline, stabilitatea crescînd prin creșterea conținutului de CaO.

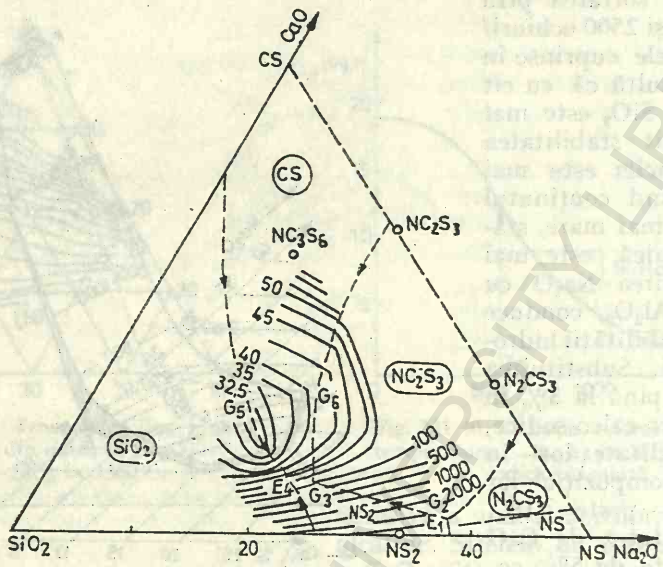


Fig. III.43. Izolitele de solubilitate în soluții alcaline, a sticlelor din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$.

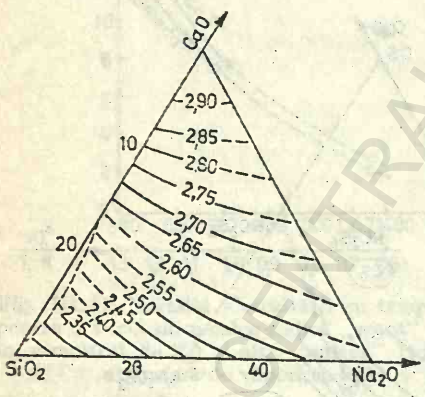


Fig. III.44. Curbele de egală densitate a sticlelor din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$.

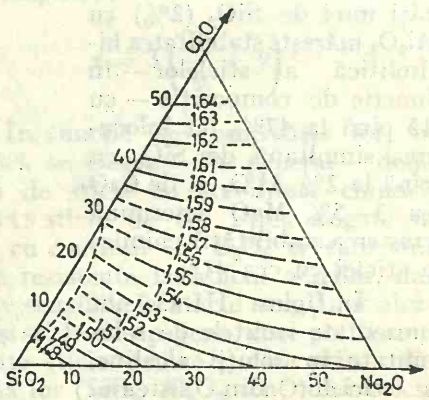


Fig. III.45. Curbele de egală valoare a indicilor de refracție pentru sticle din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$.

Densitatea sticlelor are importanță practică mai mică decît alte proprietăți enumerate, în schimb valoarea ei intră în calculul altor proprietăți.

Așa după cum rezultă din figura III.44 [14] în care sînt prezentate curbele de egală densitate a sticlelor din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$, sticla de SiO_2 are densitatea cea mai mică, adausul de CaO avînd ca efect creșterea mai însemnată a densității, decît adausul de Na_2O.

Indicele de refracție a sticlelor silico-calco-sodice obișnuite (de menaj și ambalaj) este de obicei de 1,52—1,54. Creșterea conținutului în SiO_2 determină o scădere a indicelui de refracție, în timp ce creșterea conținutului în Na_2O și CaO

cauzează o creștere a indicelui, efectul CaO fiind mai important, așa după cum se observă în figura III.45.

Conductivitatea electrică a sticlelor silico-calco-sodice este dependentă de raportul cantitativ dintre cei trei oxizi. Această dependență este ilustrată — pentru topiturile acestor sticle — în figura III.46, a, b, c [5].

Astfel, în figura III.46 a se observă că înlocuirea SiO_2 cu Na_2O (CaO rămînînd constant) conduce la creșterea conductivității electrice.

Înlocuirea CaO cu Na_2O (SiO_2 rămînînd constant) face să crească mult conductivitatea electrică (fig. III.46 b). Înlocuirea SiO_2 cu CaO (Na_2O rămînînd constant) conduce la scăderea conductivității electrice (fig. III.46 c).

Din cele trei diagrame prezentate se detașează clar că funcția de transportori ai curentului electric revine în cea mai mare măsură ionilor monovalenți.

Adausul de Al_2O_3 la sticlele silico-calco-sodice scade foarte puțin conductivitatea electrică.

Dependența de temperatură a conductivității sticlelor silico-calco-sodice obișnuite în intervalul de temperatură 50—450°C este redată de funcția exponențială:

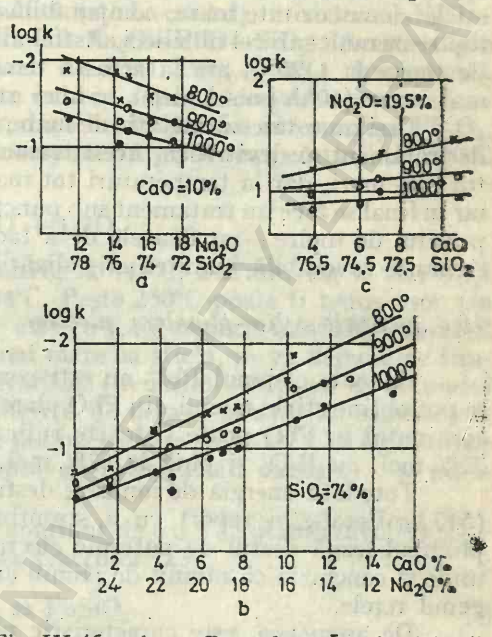


Fig. III.46 a, b, c. Dependența conductivității electrice a topiturilor sticlelor din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ de compoziția oxidică.

$$K = Ae^{-\alpha/T}$$

unde K este conductivitatea electrică, iar A și α — factori a căror valoare depinde de compoziție:

$$A = -196{,}65 + 12{,}8\%\ Na_2O + 6{,}770\ CaO$$

$$\alpha = 9477{,}3 - 51{,}927\%\ Na_2O + 197{,}63\%\ CaO - 4{,}0321\%\ Na_2O\ \%\ CaO$$

16.4.2. Sticle alumino-silicatice alcaline

Aceste sticle prezintă — datorită proprietăților lor — o importanță practică. Dintre aceste proprietăți se remarcă o mare viscozitate, o foarte mică tendință de devitrificare, precum și o stabilitate chimică mult mai mare decît a sticlelor silico-calco-sodice.

În aceste sticle ionii de aluminiu — cînd sînt tetracoordinați — înlocuiesc în mod izomorf ionii de siliciu, dacă un cation monovalent sau bivalent poate asigura neutralitatea locală a sarcinii structurii. Această situație se găsește în rețeaua silicaților care au structură similară cu a silicei, tetraedrii de SiO_4 și AlO_4 formînd o carcasă, în golurile căreia se găsesc cationi monovalenți sau bivalenți. Cînd raportul Me_2O/Al_2O_3 sau MeO/Al_2O_3 este egal cu 1, în rețea nu există ioni de oxigen nepuntați. Dacă într-o sticlă din sistemul $Na_2O—SiO_2$ se înlocuiește SiO_2 cu Al_2O_3 (cu formare de tetraedri de AlO_4), numărul oxigenilor puntați crește și, pentru raportul $Na_2O/Al_2O_3 = 1$, toți oxigenii sînt puntați.

În sticlele alumino-silicatice alcaline, se pare că ionii de aluminiu sînt tetracoordinați cu oxigenul, cînd raportul $Me_2O/Al_2O_3 > 1$, și sînt hexaccordinați cînd raportul $Me_2O/Al_2O_3 < 1$. Cînd în aceste sticle raportul $Me_2O/Al_2O_3 = 1$ structura lor este similară structurii silicei. Aceasta explică și faptul pentru care aceste sticle au viscozitate mare, comparabilă cu a silicei topite, avînd totuși punctul de topire cu mult sub cel al silicei. Astfel albitul ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), care are punctul de topire la 1120°C, are la această temperatură o viscozitate de cca 1000 de ori mai mare ($10^{8,5}$ poise) decît a unei sticle silico-calco-sodice uzuale.

Deși au o viscozitate atît de mare, aceste sticle pot totuși în anumite condiții de tratament să devitrifice. Acest tratament constă în încălzirea topiturii la durate tot mai mari, dar la temperaturi tot mai mici, însă deasupra punctului de topire, iar în final se face un tratament sub punctul de topire. Rolul acestei încălziri — peste punctul de topire — ar fi acela de a face ca structura topiturii să atingă o configurație favorabilă înaintea cristalizării.

16.4.3. Sticle silico-plumbice alcaline

Cu toate că ionul Pb^{2+} nu este considerat ca un ion formator de rețea și că nu se pot obține sticle numai din PbO, datele experimentale atestă că în sticlele binare conținutul în PbO poate fi foarte ridicat: 67% mol. PbO în combinație cu SiO_2, 77% mol. cu B_2O_3 și pînă la 62% mol. cu P_2O_5.

Totodată energia de ionizare destul de mare a plumbului: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (517 kcal/mol), în raport cu a stronțiului echivalent ca mărime, sugerează că plumbul leagă destul de puternic electronii de valență ai atomilor de oxigen, de unde și concluzia că atomii de plumb au capacitatea de a forma împreună cu oxigenul rețele.

De asemenea, este caracteristic pentru plumbul bivalent posibilitatea de a forma, împreună cu oxigenul, diferite poliedre de coordinație, avînd cifra de coordinație 12 în rețele de tipul perovskitului, 6 în magnetoplumbit, 4 în PbO roșu tetragonal, 3 în Pb_3O_4 și 2 în PbO galben de simetrie rombică. Aceasta poate explica aptitudinea plumbului de a ocupa diferite poziții în sticlă și în același timp dificultatea de a preciza tipul de legătură dintre atomi.

Investigațiile (difractograme R.X.) întreprinse de J. Krogh-Moe pe o sticlă de compoziție 1,43 $PbO.SiO_2$ au condus la obținerea unor maxime la 1,60 Å (pentru Si—O), 2,50 Å (pentru O—O și PbO) și 3,90 Å (pentru Pb—Pb, Pb—Si și Pb—O) și un maxim neanalizat la 7,1 Å. De aici concluzia conform căreia coordinația Pb în raport cu atomii de Pb cei mai apropiați este 6. Studii (pe bază de difracție de electroni) făcute de alți autori pe sticle silico-plumbice cu 20, 33, 40, 50 și 60% PbO au sugerat că numărul de coordinație al PbO în raport cu atomii de Pb cei mai apropiați este în medie 9.

În general, rezultatele obținute în urma studiilor făcute sugerează că în sticlele silico-plumbice cu conținut ridicat în SiO_2 atomii de Pb sînt situați în mod dezordonat în golurile rețelei tridimensionale formate din atomii de Si și O. Fiecare atom de Pb este legat de doi atomi de oxigen.

Cu creșterea conținutului în plumb coordinația plumbului crește, în medie, fiecare atom de plumb este înconjurat de șase atomi de oxigen și conform regulii valenței electrostatice a lui Pauling, fiecare atom de oxigen este legat de trei atomi de Pb și un atom de siliciu.

Se pare că distanțele Pb—Pb în sticlele plumbice sînt numai cu puțin mai mari decît cele din cristalul echivalent și că deci unele considerații structurale sînt valabile în ambele cazuri. Studii spectroscopice, spre exemplu pe silicatul vitros și apoi pe cristalizat de compoziție $2PbO.SiO_2$ au ilustrat că maximele din spectrul

sticlei coincid cu maximele din spectrul sticlei cristalizate, cea ce sugerează că sticla inițială conține grupări de atomi, în care aranjamentul atomilor este similar cu cel din rețeaua silicatului cristalizat.

Sticlele silico-plumbice alcaline își găsesc o largă utilizare în domeniul obținerii unor sticle de menaj de calitate deosebită (sticla cristal), în sistemul K_2O—PbO—SiO_2) și a sticlelor optice (în sistemul Na_2O—PbO—SiO_2). Aceste sticle se caracterizează printr-un conținut ridicat de PbO (30%—70%), importantă fiind interacțiunea dintre PbO — care este un oxid cu acțiune fondantă puternică — și SiO_2. De obicei, oxidul de plumb se introduce în sticlă prin intermediul Pb_3O_4, respectiv miniul de plumb. Acesta se descompune în jurul temperaturii de 500°C conform reacției:

$$Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + 1/2O_2$$

Tensiunea de disociere este de 8,4 mmHg la 445°C, 242 mm Hg la 551°C și 940 mm Hg la 604°C. PbO se topește la 884°C. Peste 250°C poate fi redus ușor (în mediu reducător) la plumb metalic, ceea ce este cu totul nedorit în sticlă. Plumbul metalic rezultat, avînd greutate specifică mai mare ca sticla, se va depune pe fundul creuzetului, sau cuptorului și sticla se stratifică (licuație), straturile de la fundul creuzetului avînd o compoziție chimică diferită de acea a straturilor superioare. Din acest motiv, topirea sticlei cu oxid de plumb trebuie să se facă în mediu oxidant, respectiv atmosferă oxidantă în cuptor și introducînd oxidanți în masa amestecului.

În sticlele silico-plumbice alcaline, cu conținut de oxid de plumb între 30% — 50%, silicații de plumb s-ar forma în urma reacțiilor [23]:

$$PbO + SiO_2 \rightleftarrows PbSiO_3 \qquad (I)$$

$$2PbO + SiO_2 \rightleftarrows Pb_2SiO_4 \qquad (II)$$

De asemenea poate avea loc reacția:

$$PbSiO_3 + PbO \rightleftarrows Pb_2SiO_4 \qquad (III)$$

Analiza datelor termodinamice obținute pentru reacțiile I, II și III au permis următoarele concluzii:

Pînă la temperatura de 1143 K se formează metasilicatul și ortosilicatul de plumb și pînă cînd concentrația în PbO este mică predomină formarea metasilicatului, care se formează la încălzirea amestecului. Formarea ortosilicatului la aceste temperaturi se explică ca urmare a unei omogenizări necorespunzătoare a amestecului, ceea ce ocazionează creșterea locală a concentrației în PbO. La temperaturi peste 1143 K reacțiile decurg în sens invers, cu disociere de PbO și SiO_2.

La temperaturi ridicate, ca urmare a creșterii importante a cantității de PbO liber în topitură, poate avea loc reacția (III).

Formarea SiO_2 liber, ca urmare a reacțiilor de disociere menționate, determină apariția unei pelicule silicioase la suprafața topiturii, SiO_2 avînd greutate specifică mai mică decît a topiturii. Deoarece viteza de difuziune a PbO prin acest strat silicios este foarte mică, oxidul de plumb nu mai poate ajunge în zona de omogenizare și de lucru. Din acest motiv, se recomandă amestecarea mecanică a topiturilor cu oxid de plumb.

Tot ca urmare a creșterii cantității de PbO liber în topitură — cu creșterea temperaturii — are loc și o volatilizare importantă a PbO. Astfel, la 1300°C se volatilizează cca 2,18 kg PbO/m², iar la 1400°C cca 5,56 kg PbO/m².

16.4.3.1. Sticle silico-plumbo-potasice

Sticlele silicatice cu conținut de oxid de plumb și oxid de potasiu se caracterizează printr-un indice de refracție ridicat (datorită PbO), ceea ce le conferă o deosebită strălucire și prin sunetul (datorită K_2O) plăcut pe care îl dau, cînd sînt lovite ușor. De aceea au fost denumite „sticle cristal".

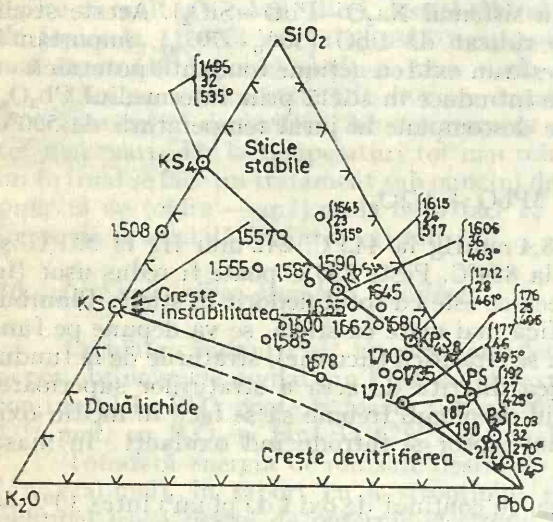


Fig. III.47. Unele valori ale proprietăților sticlelor din sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$.

Compoziția unei sticle cristal obișnuite este: SiO_2 = 54–55%; PbO = 34–45%; K_2O = 11–12%, dar în unele sticle cristal de calitate, conținutul în PbO poate ajunge la 60% (cristal de Baccarat).

Unele date cu privire la sticlele din sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$ sînt prezentate în figura III.47.

În această figură este indicată poziția (⊙) unor compuși: o singură valoare reprezintă indicele de refracție, iar acolo unde sînt trei valori ele reprezintă: indicele de refracție, dilatarea termică la 300°C în μ/cm și temperatura începutului înmuierii.

16.4.3.2. Sticle silico-plumbo-sodice

Avînd în vedere importanța unor compoziții din acest sistem pentru obținerea sticlelor optice, se vor prezenta în continuare unele proprietăți ale acestor sticle.

Temperatura de topire a sticlelor silico-plumbo-sodice este destul de scăzută aceste sticle fiind considerate — în general — sticle ușor fuzibile. PbO este un oxid fondant, prezența lui în sticlă scăzînd temperatura de topire mai mult decît Na_2O. Creșterea conținutului de PbO în aceste sticle are efect pozitiv asupra fuzibilității cît și asupra celorlalte proprietăți ale sticlelor. Dimpotrivă, creșterea conținutului în SiO_2 și scăderea conținutului în PbO are ca efect creșterea temperaturii de topire.

Date cu privire la temperatura de topire a sticlelor din acest sistem sînt cuprinse în diagrama I.121 în care sînt prezentate izotermele din sistemul $Na_2O-PbO-SiO_2$.

Viscozitatea sticlelor silico-plumbo-sodice este — obișnuit — mai mică decît cea a sticlelor silico-calco-sodice. Dependența viscozității de compoziția chimică a acestor sticle este prezentată în figura III.48.

Urmărind variația izocomelor topiturilor din acest sistem, se observă că creșterea conținutului în PbO duce la scăderea viscozității, în timp ce creșterea conținutului în SiO_2 duce la creșterea viscozității. Astfel, se observă aproape o proporționalitate între creșterea conținutului în SiO_2 și creșterea viscozității. Așa cum este de așteptat, topiturile din sistemul $PbO-SiO_2$ sînt mai fluide decît cele din sistemul Na_2O-SiO_2, iar compusul NP_2S_3 are cea mai mică viscozitate din sistem.

În diagrama din figura III.49 a este prezentată o secțiune în sistemul Na_2O—PbO—SiO_2, respectiv sistemul $Na_2O.2SiO_2$—$PbO.SiO_2$, în care apare compusul NP_2S_4 care prezintă topire incongruentă la 635°C.

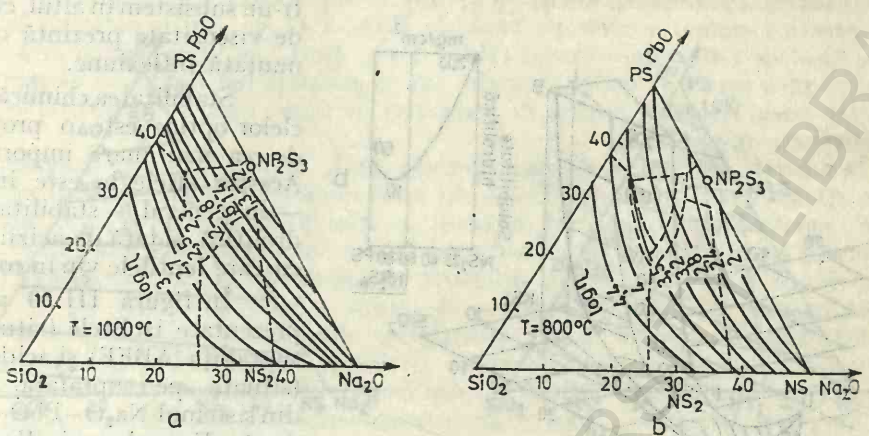


Fig. III.48. Variația viscozității cu compoziția oxidică la topituri din sistemul Na_2O—PbO—SiO_2 la temperatura de 1000°C (*a*) și 800°C (*b*).

Este interesant de urmărit evoluția curbelor de viscozitate, peste și sub temperatura de 700°C. Astfel peste temperatura de 700°C se observă o variație liniară a viscozității, care este redată prin relația:

$$\log\eta = a + b\,\%\,PS$$

a și *b* fiind constante. Viscozitatea crește în direcția NS_2 și scade în direcția PS.

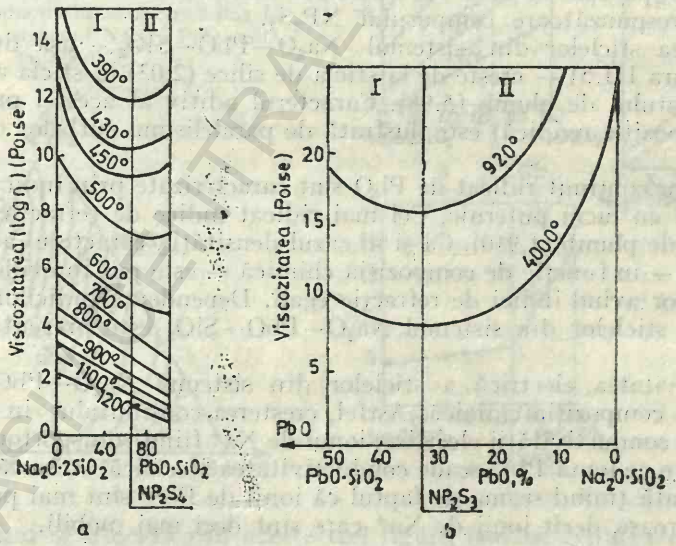


Fig. III.49. Variația viscozității topiturilor în sistemele $Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot PbO \cdot SiO_2$ și $Na_2O \cdot SiO_2$—$PbO \cdot SiO_2$.

La temperaturi sub 700°C curbele de viscozitate prezintă inflexiune la trecerea din subsistemul $Na_2O.2SiO_2$ în subsistemul $PbO.SiO_2$, iar poziția minimului de pe curbă corespunde poziției compusului NP_2S_4.

În figura III.49 b este prezentată variația viscozității topiturilor din sistemul $Na_2O.SiO_2$—$PbO.SiO_2$, în care este evidențiat silicatul NP_2S_3 (cu topire congruentă), în dreptul căruia se observă minimul de viscozitate. La trecerea dintr-un subsistem în altul, curbele de viscozitate prezintă o pronunțată inflexiune.

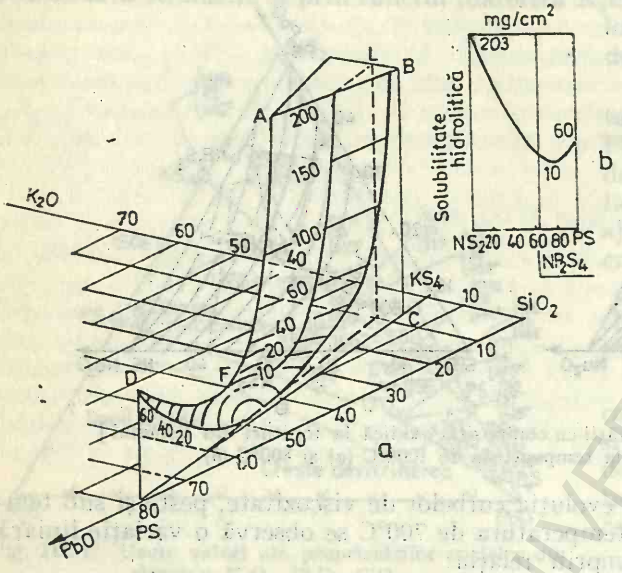


Fig. III.50. Izolitele la sticle în sistemul $Na_2O \cdot PbO—SiO_2$ și $Na_2O \cdot 2SiO_2—PbO \cdot SiO_2$.

Stabilitatea chimică a sticlelor optice este o problemă de cea mai mare importanță. Acestor sticle le este impusă — în general — stabilitate hidrolitică și față de acizii grași, cu care lentilele vin în contact.

În figura III.50 a sînt prezentate izolitele (situate pe suprafața ABFF) și acidolitele (situate pe suprafața DFF) din sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$, după Keppelar si Karmans (citați în [45]).

După cum rezultă din figură, stabilitatea cea mai mare față de atacul apei, cît și a acizilor grași, o prezintă sticlele din zona FF.

În figura III.50 b sînt prezentate hidrolitele din sistemul $Na_2O.2SiO_2$—$PbO.SiO_2$. După cum se observă, sticla cea mai rezistentă la acțiunea apei are compoziția corespunzătoare compusului NP_2S_4.

Densitatea sticlelor din sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$ — așa după cum se observă în figura III.51 — crește de la sticla de silice (2,03) în sticla avînd compoziția metasilicatului de plumb (5.98). Caracterul aditiv al acestei proprietăți (în raport de compoziția oxidică) este ilustrată de paralelismul curbelor de egală densitate.

Sticlele cu conținut ridicat de PbO sînt caracterizate prin indici de refracție ridicați și deci cu luciu puternic. Cel mai ridicat indice de refracție îl are sticla de metasilicat de plumb (1,910). Ca și în cazul densității, caracterul aditiv al acestei proprietăți — în funcție de compoziția chimică — este pus în evidență de paralelismul curbelor avînd indici de refracție egali. Dependența indicilor de refracție de compoziția sticlelor din sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$ este prezentată în figura III.52.

Conductivitatea electrică a sticlelor din sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$ este dependentă de compoziția chimică. Astfel, creșterea conținutului în Na_2O determină creșterea conductivității electrice, ionul de Na^+ fiind transportorul curentului electric, în timp ce ionul Pb^{2+} scade conductivitatea electrică. Această dependență poate fi explicată ținînd seama de faptul că ionii de Pb^{2+} sînt mai puternic legați de rețeaua vitroasă decît ionii de Na^+ care sînt deci mai mobili.

În figura III.53 este prezentată conductivitatea electrică a topiturilor în sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$.

Dependența de compoziție a conductivității electrice a topiturilor este bine ilustrată și în figura III.54 a, b, c pentru sistemele binare: $Na_2O.2SiO_2—PbO.SiO_2$ (fig. III.54 a), în care apare compusul NP_2S_4, incongruent la 635°C, și Na_2O.

SiO_2—$PbO \cdot SiO_2$ (fig. III. 54 b) în care apare compusul NP_2S_3 care este congruent. În figura III.54 c este prezentată conductivitatea sticlelor din sistemul $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$PbO \cdot SiO_2$ la temperaturi joase (30°C).

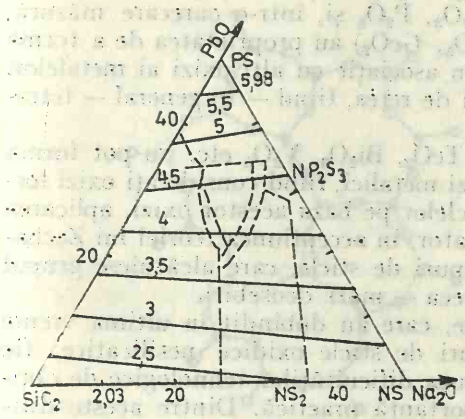


Fig. III.51. Densitatea sticlelor la temperatura ordinară, în sistemul Na_2O—PbO—SiO_2.

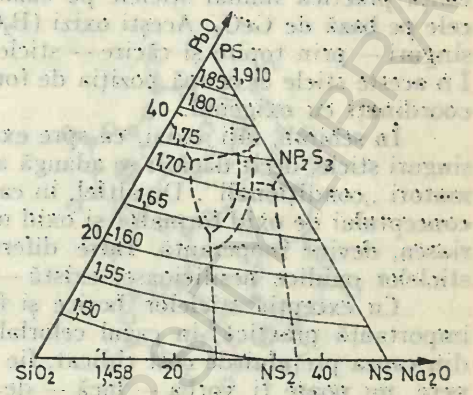
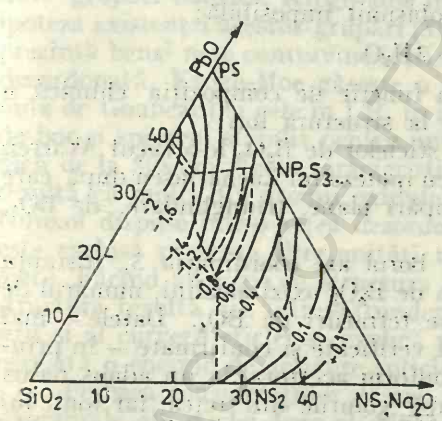
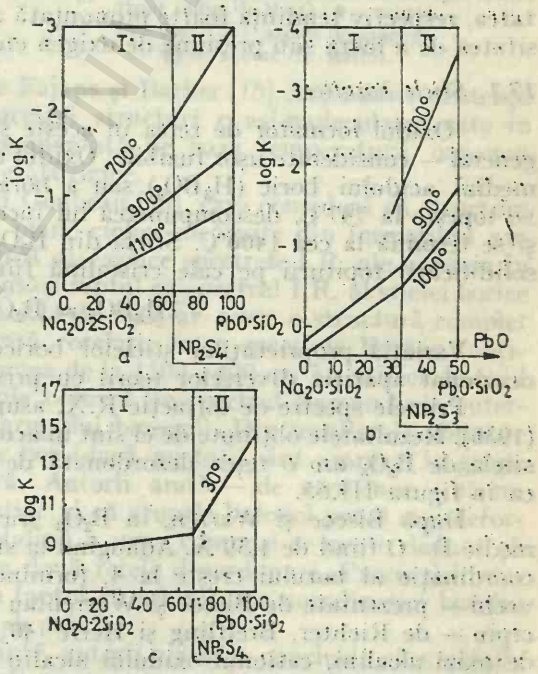


Fig. III.52. Indicii de refracție ai sticlelor din sistemul Na_2O—PbO—SiO_2.

Fig. III.54a, b, c. Conductivitatea electrică a topiturilor și a sticlelor în sistemele $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$PbO \cdot SiO_2$ și $Na_2O \cdot SiO_2$—$PbO \cdot SiO_2$.

Fig. III.53. Conductivitatea electrică (log K) a topiturilor în sistemul Na_2O—PbO—SiO_2 la 1000°C.





După cum se observă din aceste trei figuri, conductivitatea electrică scade liniar cu creșterea conținutului în PbO. La trecerea dintr-un subsistem în altul, se observă — pe unele curbe — apariția unor discontinuități. Discontinuitatea conductivității electrice devine mai accentuată la temperaturi mai joase (fig. III.54 c); ca urmare a accentuării procesului de agregare structurală la aceste temperaturi.

CAPITOLUL 17. Sticle oxidice nesilicatice

La baza obținerii acestor tipuri de sticle stau un număr relativ mare de specii de oxizi (B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, TeO_2, V_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_3 etc.). Totuși prezintă importanță practică numai sticlele pe bază de B_2O_3, P_2O_5 și, într-o oarecare măsură, cele pe bază de GeO_2. Acești oxizi (B_2O_3, P_2O_5, GeO_2) au proprietatea de a forma singuri — prin topire și răcire — sticle, sau în asociație cu alți oxizi ai metalelor. În aceste sticle ei ocupă poziția de formatori de rețea, fiind — în general — tetracoordinați cu oxigenul.

În schimb, alți oxizi, ca spre exemplu TeO_2, Bi_2O_3, V_2O_5 etc. nu pot forma singuri sticle, decît dacă li se adaugă alți oxizi metalici, fiind considerați oxizi formatori „condiționali". De altfel, în cazul sticlelor pe baza acestor oxizi, aplicarea conceptului de oxid formator și oxid modificator, în accepțiunea teoriei lui Zachariasen, devine inoperantă. Între diferitele tipuri de sticle, care alcătuiesc grupul sticlelor oxidice nesilicioase, există — de aceea — mari deosebiri.

Cu excepția sticlelor borice și fosfatice, care au dobîndit în ultima vreme importanță practică, în cazul celorlalte tipuri de sticle oxidice nesilicatice, fie din cauza prețului de cost ridicat, fie din cauza dificultăților tehnologice de obținere, nu poate fi vorba — încă — de o importanță practică. Dintre aceste dificultăți amintim spre exemplu necesitatea de a asigura o viteză de răcire extrem de mare, motiv pentru care nu se pot obține — în cazul unor sticle nesilicatice — decît cantități mici de sticlă (de ordinul gramelor), pentru a contracara astfel instabilitatea, respectiv tendința foarte pronunțată a acestor sticle de a cristaliza, sau necesitatea de a lucra sub presiune de oxigen etc.

17.1. Sticle boratice

Oxidul formator de rețea în aceste sticle este B_2O_3. Aceste sticle sînt — în general — considerate ușor fuzibile. Oxidul de bor se introduce în sticlă prin intermediul acidului boric (H_3BO_3) sau a boraxului anhidru ($Na_2B_4O_7$). Acidul boric se topește la 747°C, descompunerea lui începe la cca 200°C, este intensă la 900°C și se termină la cca 1400°C. Sticla din B_2O_3 este deosebit de stabilă, posibilitatea solidificării topiturii pe cale cristalină fiind obișnuit imposibilă:

$$2H_3BO_3 \rightleftarrows B_2O_3 + 3H_2O$$

Variația proprietăților sticlelor borice în funcție de compoziția chimică a ocazionat apariția diverselor teorii cu privire la structura lor.

Primele spectre de difracție R.X. asupra sticlelor de B_2O_3 le-a făcut Warren (1936). Rezultatele obținute de el sînt în acord cu ipoteza lui Zachariasen după care sticla de B_2O_3 are o rețea dezordonată de grupări plane, triunghiulare, de BO_3, ca în figura III.55.

După Biscoe și Warren, în B_2O_3 sticlos, borul are coordinația 3, distanța medie B—O fiind de 1,39 Å. Adăugînd la sticla de B_2O_3 oxizi alcalini, numărul de coordinație al borului crește la 4, formîndu-se tetraedri de BO_4. Datele — mai vechi — prezentate de Biscoe și Warren au fost verificate și confirmate — în principiu — de Richter, Breitling și Herre [40]. Conform acestora, la un adaus redus de oxizi alcalini, cationul oxidului alcalin ocupă golurile din rețea, iar ionii lui de oxigen sînt legați de B^{3+} care se înconjură de 4 ioni de O^{2-}, astfel că nu rămîn ioni de O^{2-} nelegați în punte, așa cum apar în sticlele silicioase la un adaus de Na_2O. În acest caz toți atomii de oxigen sînt integrați în grupările BO_4. Acest caz este ilustrat în figura III.56.

J. Krogh-Moe formulează ipoteza că sticla de B_2O_3 este formată din tetraedri de BO_4 și că adausuri de cantități mici de oxid alcalin nu ar schimba coordinația borului [17, 32].

V. V. Tarasov [50] formulează ipoteza unei structuri în lanț pentru sticla de B_2O_3, ipoteză care se bazează pe calculul capacității calorice a sticlelor borice și borosilicioase în intervalul de la 65,8 pînă la 167,6°C, iar K. S. Kumar consideră că în structura sticlei de B_2O_3 intră grupări cu compoziția $(B_2O_3)_5$.

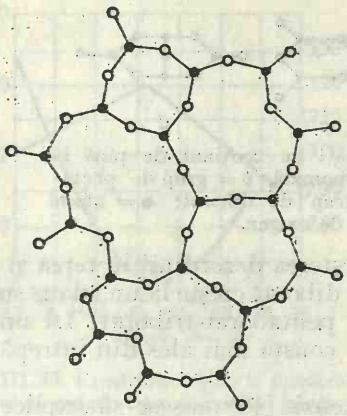


Fig. III.55. Reprezentarea schematică a structurii sticlei de B_2O_3 după Zachariasen (● = atomi de bor; O = atomi de oxigen).

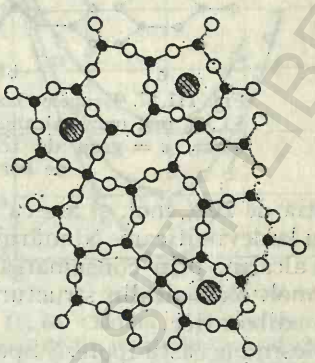


Fig. III.56. Reprezentarea schematică în plan a structurii sticlei de borat de sodiu cu conținut redus de Na_2O (● = atomi de bor; O = atomi de oxigen; ◍ = atomi de sodiu).

O altă ipoteză a fost formulată de Fajans și Barber [15] care admit existența unor mici molecule B_4O_6. Existența acestei structuri cvasi-moleculare, care în general nu a fost acceptată — este argumentată pe baza temperaturii oarecum joase de topire a B_2O_3 și pe alte proprietăți fizice.

Folosind o ipoteză mai veche a lui Goubeau [16], care consideră că structura B_2O_3, sticlos este alcătuită din grupări plane ciclice alcătuite din formațiuni numite grupări boroxol, Krogh-Moe încearcă să explice spectrele I.R. ale acesteia în ipoteza existenței acestor grupări [31]. Însăși faptul că spectrul I.R. al sticlei borice prezintă benzi nete contravine ideii că sticla de B_2O_3 ar avea o structură complet dezordonată. Krogh-Moe găsește o strînsă corelație între spectrele Raman (obținute de Goubeau) și cele în I.R. în regiunea de la 1500—400 cm^{-1} a sticlei de oxid de bor și spectrul stabilit pentru unitățile boroxol (în spectrul Raman linia puternică de la 808 cm^{-1} este caracteristică grupului boroxol). Din rezultatele obținute rezultă că mulți din atomii oxidului de bor (dacă nu toți) sînt aranjați în grupe boroxol dispuse într-o rețea dezordonată. Autorii arată — de asemenea — că nu este exclusă prezența altor unități boratice și că grupele boroxol pot fi mai deformate. Făcînd analogia cu structura cristalină a unor compuși se poate deduce că structura rezultă din întrepătrunderea a două rețele dezordonate. Procesul înmuierii și al curgerii sticlei se explică prin faptul că schimbarea coordinației borului necesită o energie de activare suficient de mică.

Pe baza considerațiilor de mai înainte, autorii ajung la concluzia că unitățile structurale ale sticlei boro-alcaline pot fi reprezentate prin următoarele grupări, provenite din grupările boroxolice (figura III.57).

Transformările structurale care au loc la adausul de oxizi alcalini la B_2O_3 vitros pot fi reprezentate astfel.

Dacă la oxidul de bor se adaugă o moleculă de oxid alcalin, aceasta duce la formarea unui grup de triborat și o grupă de pentaborat, cele două grupări tinzînd să ocupe poziții adiacente în rețeaua dezordonată. Tendința de formare a pere-

chilor este foarte pronunțată și continuă la adausul de alcalii pînă la o concentrație de 20% mol. oxid alcalin. La această concentrație structura consistă mai ales din două rețele dezordonate întrepătrunse, prin alternanța grupelor de triborat și pentaborat. Formarea grupării diborat se pare că are loc chiar înainte de a fi atinsă

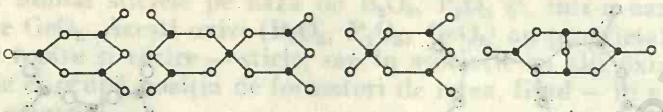


Fig. III.57. Grupele boratice în borați cu conținut de pînă la 33,3% mol. oxizi alcalini: a = grup boroxol, b = grup de pentaborat, c = grup de triborat, d = grup de diborat: ● = atomi de bor; ○ = atomi de oxigen.

compoziția de 20% mol. și are ca rezultat creșterea dezordinii în rețea și reducerea tendinței la devitrificare. Numărul grupărilor diborat crește la un adaus suplimentar de oxid alcalin, prin consumarea perechilor pentaborat-triborat. La un conținut de 33% mol. oxid alcalin structura sticlei va consta mai ales din întrepătrunderea grupelor diboratice.

Folosind această ipoteză Sperry și Mackenzie [46] reușesc să explice pe deplin variația viscozității topiturii de B_2O_3 cu temperatura. Conform rezultatelor obținute de acești autori, prin încălzirea B_2O_3 la 800°C are loc o transformare a grupărilor inițiale boroxol în grupări mai mici, conform schemei din figura III.58.

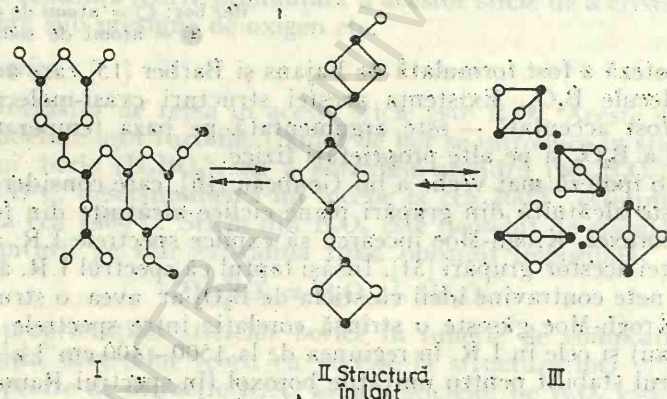


Fig. III.58. Reprezentarea schematică a variației structurii topiturii de B_2O_3 cu temperatura. Temperatura crește de la I la III ⊙ = bor; O = oxigen.

Această afirmație este în acord cu variația liniei Raman de la 808 cm^{-1} (din topitura de B_2O_3), care descrește în intensitate cu creșterea temperaturii și devine neobservabilă deasupra temperaturii de 800°C.

Moleculele mici (III) ce se formează prin topire ar avea o structură bipiramidală, în care cei doi atomi de bor sînt în cele două părți opuse ale planului celor 3 atomi de oxigen. Deficitul de electroni a atomilor de bor s-ar compensa (pentru formarea unui octet) prin stabilirea unor legături donor cu atomii de oxigen ai moleculelor vecine.

La temperaturi intermediare s-ar forma o structură în lanț (II) ca urmare a ruperii grupărilor boroxol.

O problemă majoră în strînsă legătură cu structura o constituie așa-numita „anomalie borică", care constă în apariția unor maxime, minime și puncte de inflexiune pe curbele care ilustrează variația unor proprietăți cu compoziția.

Spre exemplificare, în continuare se prezintă variația unor proprietăți cu compoziția (figurile III.59, III.60 și III.61).

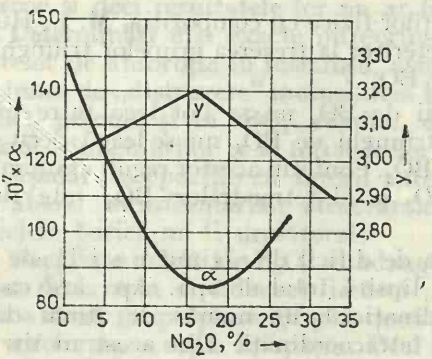


Fig. III.59. Creșterea medie a numărului de ioni de oxigen care formează punți pe poliedru (y) și coeficientul de dilatare termică liniară (α) în funcție de creșterea conținutului de N_2O (în % mol).

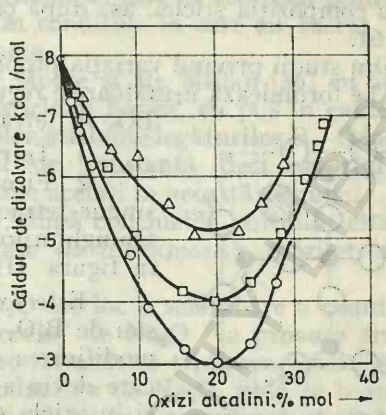


Fig. III.60. Căldura de dizolvare a sticlelor de borați alcalini în acid azotic 2 N; Δ = borați de litiu; □ = borați de sodiu; O = borați de potasiu.

În figura III.59 se prezintă variația coeficientului de dilatare termică liniară α cu creșterea conținutului în Na_2O. Se observă că pe măsură ce crește cantitatea de Na_2O, numărul oxigenilor care fac punte pe poliedru (Y) crește, iar valoarea lui α scade mereu pînă atinge un minim (pentru un conținut de cca 16% mol. Na_2O). Depășind această proporție de Na_2O valoarea lui α începe să crească.

În figura III.60 se prezintă variația căldurii de dizolvare a unor sticle de borați alcalini în acid azotic, cu creșterea conținutului în oxid alcalin.

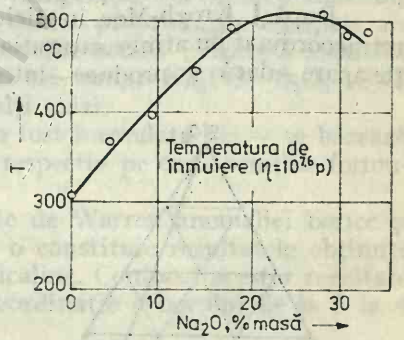


Fig. III.61. Temperatura de înmuiere a sticlelor de borat de sodiu, în funcție de creșterea conținutului în Na_2O.

În figura III.61 se observă creșterea temperaturii de înmuiere a sticlei de borat de sodiu, cu creșterea conținutului în Na_2O, pînă la un conținut de cca 28% greut. Na_2O, după care temperatura de înmuiere începe din nou să scadă.

Prima explicație a acestui fenomen a fost făcută de Warren, după care creșterea conținutului în oxid alcalin are ca efect variația proporției între gupele BO_3 și BO_4. După cum se vede din figura III.56, tetracoordinarea atomului de bor are ca efect creșterea numărului de atomi de oxigen puntați (Y) și ca atare coeziunea rețelei poate fi considerată ca o funcție a proporției de atomi de B tetracoordinați. În figura III.59 se prezintă și variația lui Y cu variația conținutului în Na_2O. După Warren acest proces are loc într-un domeniu de compoziție care se numește „regiune de acumulare" și care se menține pînă la un conținut de oxid alcalin corespunzînd compoziției $Me_2O \cdot 5B_2O_3$ (16% mol B_2O_3). Depășind această proporție de oxid alcalin, deci odată cu creșterea numărului de ioni de oxigen (proveniți dintr-un surplus de Me_2O), ajungem în așa-numita „regiune de distrugere", în care aportul suplimentar de ioni de oxigen duce la ruperea unor legături B—O—B și deci la scăderea coeziunii rețelei. Scăderea coeziunii rețelei, cînd compoziția trece din

„regiunea de acumulare" la „regiunea de distrugere" se manifestă și prin apariția de maxime și minime în diagramele care ilustrează variația unei proprietăți oarecare cu compoziția sticlei, așa după cum se poate observa în figurile III.59, III.60 și III.61.

Din studii privind variația proprietăților fizice cu compoziția, M. L. Huggins și T. Abé formulează următoarele reguli referitor la trecerea grupelor triunghiulare BO_3 în tetraedre BO_4.

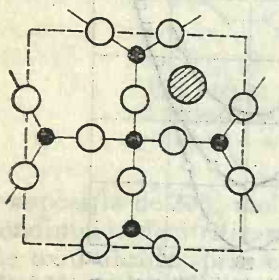


Fig. III.62. Reprezentarea bidimensională a unei grupări BO_4 înconjurată de patru grupări BO_3; ● = bor; O = oxigen; ◍ = sodiu.

1. Tetraedrii de BO_4 nu se pot lega între ei.

2. Fiecare triunghi de BO_3 nu se leagă decît de un singur tetraedru BO_4. Conform acestor reguli aranjamentul triunghiurilor BO_3 și al tetraedrelor BO_4 este ilustrat în figura III.62.

Este extrem de dificil de obținut o sticlă de borat sau de B_2O_3 pur, lipsită total de apă. Apa are ca efect modificarea coordinației la un număr de atomi de bor, care devin astfel tetracoordinați. Din acest motiv chiar și în sticla de B_2O_3 pur există un anumit număr de tetraedre. Raportul între numărul de triunghiuri BO_3 și numărul de tetraedre BO_4 depinde și de conținutul în apă al sticlelor borice precum și de viteza de răcire a sticlei de borat sau B_2O_3 pur. Astfel în sticla B_2O_3 „umedă", cu un conținut de 0,5—0,6% H_2O, proporția de atomi de bor tetracoordinat este de cca 5%.

După J. Krogh-Moe, în sticlele de borați alcalini, formarea și cantitatea de bor tetracoordinat nu atinge saturația între 15—20% mol. oxizi alcalini. Această saturație apare—dacă se produce—între compoziția diboratului și cea a metaboratului.

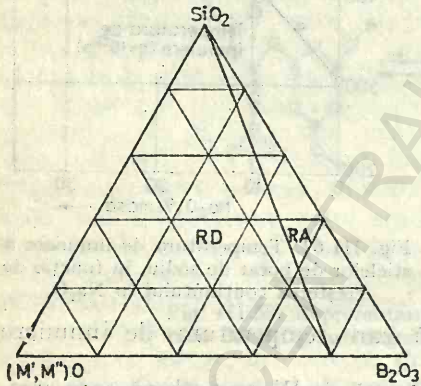


Fig. III.63. Sistemul $(Me^I, Me^{II})O-B_2O_3-SiO_2$: RA = regiune de acumulare; RD = regiune de distrugere.

Dacă la sticla de B_2O_3 adăugăm SiO_2 se obține sticla boro-silicioasă în care — după Biscoe și Warren — borul este coordinat cu oxigenul numai triunghiular (distanța B—O fiind de 1,39 Å), iar siliciul apare numai tetraedric (distanța Si—O fiind de 1,62 Å).

Sticlele din sistemul $B_2O_3-SiO_2$ cu conținut de oxizi alcalini sau alcalinoteroși au pus în evidență de asemenea existența unei regiuni de „acumulare" și de „distrugere", care sînt separate printr-o dreaptă (figura III.63).

Coordinația borului în acest sistem depinde de conținutul de oxizi $(Me^I, Me^{II})O$, — așa după cum s-a arătat la sticla fără siliciu — în timp ce ionii de Si^{4+} sînt întotdeauna tetracoordinați. Linia demarcațională dintre „regiunea de acumulare" și de „distrugere" este linia compozițiilor pentru care coeziunea rețelei este maximă. Sticlele termostabile și rezistente față de agenții chimici au compoziții apropiate de această linie.

Există opinii după care schimbarea coordinației borului de la 3 la 4 poate avea loc—în sticlele silico-boro-alcaline—și în urma unei iradieri intense cu U.V. a acestora cînd poate avea loc transferul de sarcină de la un oxigen pe un orbital *p* liber al unui atom de bor cu formarea unei legături donor-acceptor. Procesul de modificare a structurii, respectiv de compactizare, poate explica și apariția tensiunilor interne în aceste sticle în urma iradierii.

Valorile experimentale stabilite de Biscoe și Warren pentru coordinația borului în regiunea de „acumulare" și de „distrugere" au fost reconsiderate în mod critic de către K. Grjotheim. El arată că difracția de raze X este mai puțin potrivită pentru asemenea determinări, mai ales în condițiile în care au lucrat Waren și Biscoe și deci rezultatele lor nu ar fi exacte.

Determinări mai exacte intreprinse de Moore și Mc Millan [36] cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu, asupra sticlelor borice, au pus în evidență că în regiunea de „distrugere" inetnsitatea benzilor atribuite legăturilor B—O în grupările BO_3 precum și în BO_4 rămîne destul de constantă deci raportul între numărul triunghiurilor și al tetraedrelor rămîne același în această regiune.

Așadar, în opoziție cu autorii anteriori, după concluziile autorilor citați mai sus, tabloul transformărilor structurale legate de introducerea oxizilor alcalini în sticlele borice ar fi următorul:

Dacă la o sticlă de B_2O_3 se adaugă Na_2O are loc o schimbare a coordinației borului de la 3 la 4. Adausul fiecărei „molecule" de Na_2O va provoca transformarea a două grupe plane BO_3 în două grupe tetraedrice tridimensionale de BO_4, care vor forma o rețea în spațiu. Deci introducerea de Na_2O, pînă la o anumită cantitate, nu provoacă apariția unor discontinuități în rețea. Aceste transformări ducînd la înmulțirea legăturilor din rețea afectează și proprietățile sticlelor borice. Dacă conținutul de Na_2O depășește 16% rețeaua se va desface, apărînd discontinuități în interiorul ei, ceea ce determină și modificarea unor proprietăți ale sticlei ca: temperatura de înmuiere, coeficientul de dilatare etc. Corespunzător acestei concentrații de Na_2O, pe curbele proprietate — compoziție vor apărea maxime, minime sau puncte de inflexiune, pentru multe dintre proprietățile esențiale ale sticlelor, fenomen numit, așa cum s-a arătat, „anomalie borică". Această anomalie apare atît în sistemul binar $Na_2O—B_2O_3$, cît și în cel ternar $Na_2PO—B_2O_3—SiO_2$ chiar și dacă se mai adaugă cantități mici din alți oxizi.

Interpretarea anomaliei borice — așa cum a fost formulată aci — se bazează pe schimbarea coordinației borului de la 3 la 4, respectiv pe considerațiile formulate de Biscoe și Warren.

Obiecția principală adusă interpretării date de Warren anomaliei borice și implicit a modelului structural legat de aceasta o constituie rezultatele obținute prin studiul spectrelor R.M.N. al sticlelor boro-alcaline. Conform acestor rezultate prezentate în figura III.64, creșterea cifrei de coordinație a borului de la 3 la 4 are loc într-un domeniu de compoziție care depășește mult 16% mol. oxid alcalin, practic în domeniul de vitrificare. Această variație pentru sticlele borosodice, de exemplu, poate fi redată pentru domeniul de compoziție $x = 0—30\%$ mol. Na_2O, prin ecuația;

$$N_4 = \frac{x}{1 - x}$$

unde: N_4 — numărul atomilor de bor tetracoordinați.

În continuare este prezentat domeniul de formare al sticlei în diverse sisteme borice binare (tabelul III.7).

Majoritatea acestor ipoteze—care încearcă să explice anomalia borică — acceptă ideea că aceasta se datorește variației raportului între numărul gru-

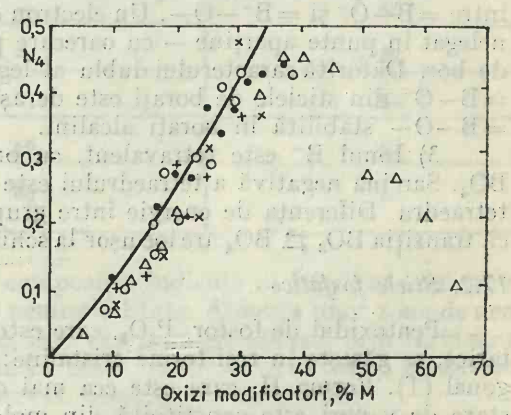


Fig. III.64. Atomii de bor tetracoordinați în sticlele de borați alcalini:
● = Na_2O; O = K_2O; Δ = Li_2O + Rb_2O + + Cs_2O.

părilor BO_3 și BO_4. Prezența unor grupări BO_3 și BO_4 este acceptată în toate ipotezele structurale, în schimb există deosebiri de vederi în ceea ce privește modul de repartizare a acestor grupări în rețeaua sticlei, respectiv organizarea lor în unități structurale. Reținînd doar acest fapt — acceptat unanim — Kazuo Ooka [24] sintetizează următoarele concluzii asupra structurii sticlelor borice.

Tabelul III.7

Domeniul de formare a sticlei în sisteme borice binare

Sistemul	B_2O_3 în % mol.	Sistemul	B_2O_3 în % mol.
K_2O	100—62,3	La_2O_3	81,0—71,8
Na_2O	100—62,0 33,5—57,3	Tl_2O	100—55,5
Li_2O	100—57,3	ZnO	56,0—36,4
BaO	83,0—60,2	CdO	60,9—45,0
SrO	75,8—57,0	PbO	80,0—23,5
CaO	72,9—58,9	Bi_2O_3	78,0—34,7
MgO	57,0—55,8		

Sticlele de borați au o rețea compusă din grupuri de straturi legate neregulat între ele, avînd o structură deschisă.

Grupele din rețea sînt compuse din triunghiuri de BO_3 și tetraedre de BO_4. Această rețea are următoarele caracteristici:

1) Borul este trivalent în legăturile covalente, cu orbitali hidrizi sp^2 (orbitali σ) și formează triunghiuri plane de BO_3. Orbitalul „p" vacant se suprapune peste orbitalul unei perechi izolate a unui ion de oxigen și formează o legătură adițională care are caracter π. Electronii pot circula relativ ușor în rețea prin intermediul legăturilor π.

2) Caracterul dublu al rețelei se distinge mai ales în legătura dintre bor și ionii de oxigen nelegați în punte. Unitatea $\equiv B-O^-$ are structură de rezonanță între $\equiv B-O^-$ și $\equiv B^-—O—$. Un electron dintr-o pereche izolată a ionului de oxigen nelegat în punte aparține — cu oarecare probabilitate — orbitalului „p" a ionului de bor. Datorită caracterului dublu al legăturii, distanța interatomică a legăturii $\equiv B-O^-$ din sticlele de borați este de așteptat să fie mai scurtă decît a legăturii $\equiv B-O—$ stabilită în borați alcalini.

3) Ionul B^- este tetravalent, cu orbitali hibrizi sp^3 și formează tetraedrii BO_4. Sarcina negativă a tetraedrului este compensată de un ion alcalin aflat lîngă tetraedru. Diferența de energie între grupele BO_3 și BO_4 este relativ mică, astfel că tranziția $BO_3 \rightleftarrows BO_4$ are loc ușor la schimbarea temperaturii și compoziției sticlei.

17.2. Sticle fosfatice

Pentoxidul de fosfor, P_2O_5, care este oxidul formator de rețea în sticlele fosfatice, se găsește în trei forme cristaline: hexagonal (H), ortorombic (O) și tetragonal (T). Forma H, care este cea mai cunoscută, reacționează ușor cu apa. În stare de vapori este constituită din molecule izolate de P_4O_{10}, legate prin forțe Van der Waals.

Forma ortorombică (O) este constituită dintr-o rețea tridimensională, motivul structural fiind inelele de 10 tetraedre de PO_4.

Forma tetragonală (T) este formată din straturi alcătuite din inele conținînd 6 tetraedre de PO_4.

Structura de rețea a formei O și T explică volatilitatea joasă a lor.

Prin încălzire la 422 ± 6°C cristalele formei hexagonale se topesc formînd un lichid cu o mare tendință de polimerizare. Sticla obținută prin răcire conține cristale din forma O.

Cristalele formei O se topesc între 550—570°C, iar a formei T se topesc foarte încet, la 580 ± 5°C, transformîndu-se într-un lichid vîscos. Prin răcirea tuturor acestor topituri rezultă sticlă. Proprietățile sticlei la temperatura camerei depind de forma cristalină din care s-a obținut și de istoria termică (temperatura, timpul de topire și viteza de răcire).

Domeniul de formare a sticlei în sisteme fosfatice binare, pentru principalii oxizi modificatori, este indicat în tabelul III.8.

Tabelul III.8

Domeniul de formare a sticlei în sisteme fosfatice binare

Modificatorul	Procentul maxim de modificator (% mol.)	
	După Elyard [13]	După Imaoka [211
K_2O	—	47
Na_2O	—	60
Li_2O	—	60
BaO	57	58
SrO	56	56
CaO	58	56
MgO	65	60
BeO	—	66
Ag_2O	—	66
Tl_2O	—	50
ZnO	71	64
CdO	66	62
PbO	66	62

Formarea sticlei, în limitele de compoziție indicate în tabel, are un caracter continuu, fără ca să apară domenii de nemiscibilitate. Absența unor zone de nemiscibilitate, pentru compozițiile indicate, este explicată de Dietzel prin tăria mare a legăturii P—O (în raport spre exemplu cu cea a B—O). Există totuși sticle de fosfați simpli (cu MgO) în care s-au observat separații de microfaze.

Structura sticlelor fosfatice. Elementul structural al sticlei de P_2O_5 îl constituie tetraedrul de PO_4, fosforul avînd coordinația 4 în raport cu oxigenul. Legarea poliedrelor între ele se face prin cel mult trei vîrfuri comune, de unde dificultatea de a forma structuri spațiale. Această situație se explică frecvent prin structura

ionului PO_4^{3-}, care se prezintă sub forma unui tetraedru turtit după una din cele patru trigire.

Această structură a fost confirmată pe baza determinării distanțelor P—O pentru P_2O_5 în stare de vapori și cristalin. Aceste determinări arată pe de o parte că forma și dimensiunile moleculei P_4O_{10} în cele două stări sînt practic identice și pe de altă parte că trei atomi de oxigen sînt legați de fosfor la o distanță de 1,55 Å, iar al patrulea la o distanță de 1,39 Å [18]. Legătura mai scurtă se formulează în mod frecvent ca o legătură dublă, formulare pentru care pledează alături de mărimea ei și incapacitatea tetraedrilor PO_4 de a se uni prin toate cele patru vîrfuri. Această legătură nu prezintă însă reacțiile de adiție caracteristice legăturilor duble obișnuite, ceea ce arată că peste legătura σ se suprapune o legătură p_π—d_π.

Datorită tendinței mari de unire a tetraedrilor PO_4, sticla de P_2O_5 constituie un exemplu clasic de structură polimeră. Gradul de covalență al legăturii P—O este de 60% (la B—O este de 58% iar la Si—O de 50%). Introducerea unor oxizi modificatori (MgO, ZnO, BeO) în sticla de P_2O_5 conduce la egalarea distanțelor P—O în poliedrul de PO_4 și la creșterea simetriei acestuia (Kentaro Takahashi).

În sticlele fosfatice s-au pus în evidență grupări macromoleculare — ciclice sau liniare — de fosfați condensați, care după Thylo [51] se împart în trei grupe:

1. Metafosfați, de compoziție $(HPO_3)_n$ și cu structură ciclică (oligomeri).
2. Polifosfați de compoziție $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (oligo sau polimeri).
3. Fosfați reticulari la care legarea tetraedrilor între ei se face și prin vîrfuri

În acest mod se leagă tetraedrii de PO_4 în oxizii fosforului.

Reprezentarea schematică a structurii sticlei de P_2O_5 după Kordes este dată în figura III.65, iar figura III.66 ne arată structura unei sticle conținînd cca 20% mol CaO și 80% mol P_2O_5.

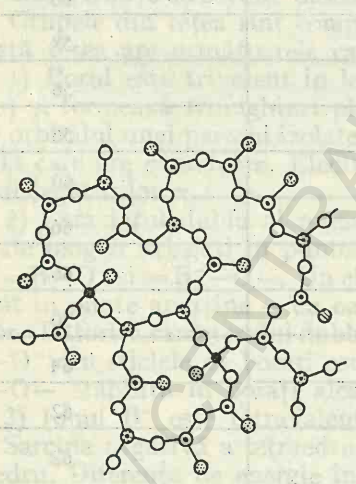


Fig. III.65 Structura sticlei de P_2O_5: ● = fosfor; ○ = oxigen puntat; ⊙ oxigen nepuntat; ⦿ = un atom de oxigen care în proiecție se suprapune peste un atom de P.

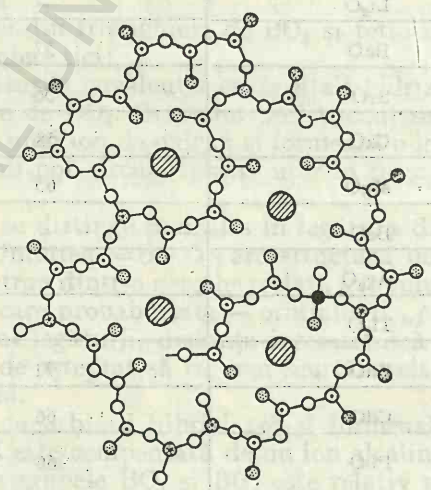


Fig. III.66. Structura sticlei de compoziție 20% mol CaO și 80% mol P_2O_5: ● = fosfor; ○ = oxigen puntat; ⊙ = oxigen nepuntat; ⦿ = un atom de oxigen care în proiecție se suprapune peste un atom de P; ◍ = calciu.

Sticle fosfatice cu oxizi $Me^{II}O$. Prin introducerea unui oxid metalic, lanțurile și benzile se fragmentează — ca și în cazul sticlelor silicioase, în locul legăturii P—O—P apărînd legături P—O—Me. Ionii bivalenți de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+} și Pb^{2+} din aceste rețele au rol de modificatori de rețea.

În sticlele fosfatice binare numărul atomilor de oxigen puntați în rețea se calculează după relațiile:

$$X + Y = 4$$

$$X + 1/2Y = R$$

unde: X = numărul atomilor de oxigen nepuntați dintr-un poliedru; Y = numărul atomilor de oxigen puntați într-un poliedru; R = numărul mediu de atomi de oxigen care revin unui ion formator.

În cazul sticlei de P_2O_5; $X = 1$ și $Y = 3$. Pentru sticle fosfatice obișnuite Y are valoare mai mică decît 3.

Dacă la sticla de P_2O_5 se adaugă oxizi metalici și în special oxizi ai metalelor bivalente, proprietățile sticlei variază normal, aditiv, pînă la proporția de 50% mol. de oxid, după care apar inflexiuni și discontinuități ale acestora.

Un caz interesant privind schimbările structurale care apar prin adausuri de oxizi metalici în sticlele fosfatice îl prezintă sticlele din sistemul $Me^{II}O—P_2O_5$ (Me = Mg sau Zn) [59].

Adăugînd $Me^{II}O$ la P_2O_5, variația proprietăților prezintă o discontinuitate, care este atribuită unei schimbări de structură. Pînă la compoziția $MeO.P_2O_5$, unde Me^{II} = Zn, Mg sau Be, ionii de Me^{2+} au coordinația 4 și ocupă poziția de formatori de rețea [49, 47].

În aceste condiții numărul ionilor de oxigen nepuntați scade (fig. III.67).

Dacă conținutul de $Me^{II}O$ (Zn, Mg) depășește proporția corespunzătoare compoziției $MeO.P_2O_5$ (deci în mediu bazic), ionii de Me^{2+} își schimbă poziția, pe care o ocupau în rețea, devenind ioni modificatori și totodată își schimbă coordinația (figura III.68), ceea ce determină creșterea din nou a numărului de atomi de oxigen nepuntați.

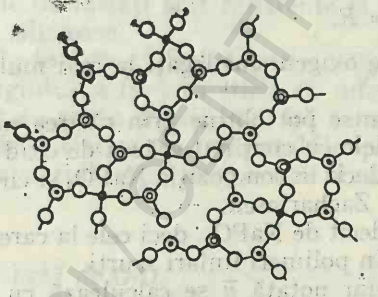


Fig. III.67. Structura sticlei de metafosfat ($Me^{II}O \cdot P_2O_5$):
● = fosfor; ○ = oxigen puntat; ⊙ = un atom de oxigen care în proiecție se suprapune peste un atom de P; Cercurile mici și goale, înscrise în cele mari, reprezintă ioni de Zn^{2+}, Mg^{2+} sau Be^{2+}.

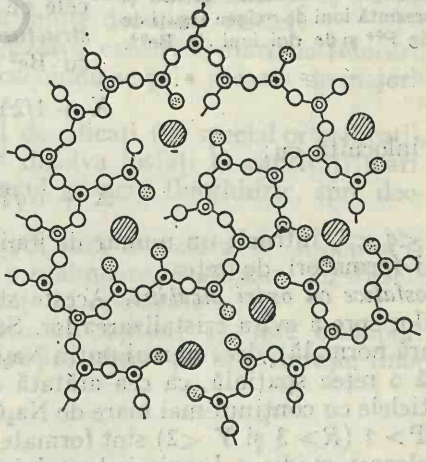


Fig. III.68. Structura sticlei fosfatice cu compoziția 60% mol $Me^{II}O$ și 40% mol P_2O_5 (Me^{II}—Zn sau Mg):
● = fosfor; ○ = oxigeni puntați; ⊖ = oxigeni nepuntați; ⊙ = un atom de oxigen care în proiecție se suprapune peste un atom de P; ◍ = ioni de Zn^{2+}, Mg^{2+} sau Be^{2+} care acționează ca modificatori. Cercurile mici și goale înscrise în cele mari reprezintă ioni de Zn^{2+}, Mg^{2+} sau Be^{2+} care funcționează ca formatori.

Sticlele fosfatice cu Be se comportă similar ca cele cu Zn și Mg în limita de compoziție cuprinsă de la P_2O_5 la $BeO.P_2O_5$.

Dacă BeO adăugat depășește această proporție, discontinuitatea — în variația proprietăților — devine foarte slabă, spre deosebire de cazurile anterioare.

Aceasta se datorește faptului că Be^{2+} din aceste sticle are mereu coordinația 4 și va ocupa numai poziția de formator de rețea, iar atomii de oxigen formează întotdeauna punți între tetraedri (fig. III. 69). Dacă în sistemul $BeO—P_2O_5$ proporția de BeO depășește 50% mol, atunci alături de ionii O^{2-} dicoordinați apar și ioni de oxigen (cei reprezentați prin cercuri groase pe figura III.69), care se leagă de doi ioni de Be^{2+} și unul de P^{5+}. În acest fel sticlele fosfatice cu Be, în care BeO depășește proporția corespunzătoare compoziției $BeO.P_2O_5$ (deci mai mult de 50% mol), nu mai respectă postulatul formulat de Zachariasen conform căruia fiecare ion de oxigen trebuie să fie legat de cel mult doi cationi. În general, sticlele fosfatice binare care conțin Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} și Pb^{2+}, deci ioni cu un caracter net de modificatori de rețea, se numesc sticle cu *structură normală*. Structura lor este comparabilă cu cea a sticlelor silicioase.

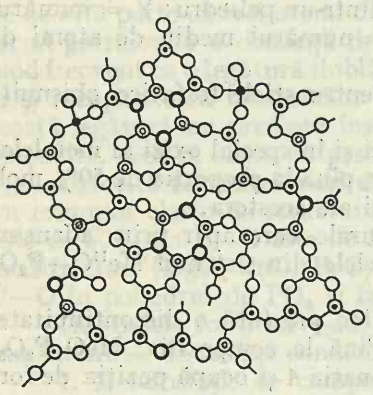


Fig. III.69. Structura unei sticle fosfatice cu Be de compoziție: 60% mol BeO și 40% mol P_2O_5:
● fosfor; O = oxigeni puntați; ⊙= un atom de oxigen care în proiecție se suprapune peste un atom de P. Cercurile mici și goale, înscrise în cele mari reprezintă ioni de Be^{2+} iar cele mici și pline ioni de P^{5+}. Cercurile groase și goale reprezintă ioni de oxigen legați de un ion de P^{5+} și de doi ioni de Be^{2+}.

Sticlele fosfatice binare cu conținut de Zn^{2+} și Mg^{2+} care sînt considerați „ioni intermediari" (care pot ocupa atît poziția de formator cît și de modificator de rețea) și de asemenea cele cu conținut de Be^{2+} se consideră sticle cu *structură anormală*. În cazul sticlelor fosfatice cu Be^{2+}, relația:

$$X + 1/2Y = R$$

trebuie înlocuită cu:

$$X + 1/qY = R,$$

unde $2 < q < 3$, întrucît un număr de ioni de oxigen sînt legați la mai mult decît doi ioni formatori de rețea.

Sticle fosfatice cu oxizi alcalini. Aceste sticle se pot obține prin răcirea rapidă a topiturilor spre a evita cristalizarea lor. Sticlele cu conținut scăzut de oxid alcalin (structură normală), deci cu mai puțin Na_2O decît în compoziția $NaPO_3$ și cu $Y > 2$, prezintă o rețea spațială, ca cea arătată de Zachariasen.

Sticlele cu conținut mai mare de Na_2O decît de $NaPO_3$, deci cele la care raportul $Na/P > 1$ ($R > 3$ și $Y < 2$) sînt formate din polimeri liniari scurți.

Valoarea medie a lungimii lanțului liniar notată $\bar{n}$ se calculează cu relația lui Thilo:

$$\bar{n} = \frac{2}{Na/P - 1}$$

unde Na/P este raportul între numărul atomilor acestor elemente.

În tabelul III.9 sînt date mărimile lui $\bar{n}$ pentru un număr de sticle cu un raport diferit între Na/P.

Tabelul III.9

Valoarea lui $\bar{n}$ pentru diferite sticle fosfatice alcaline

Nr. compoziției	Raportul Na/P	Y	$\bar{n}$
1	5 : 3	1,33	3
2	6: 4	1,5	4
3	7: 5	1,6	5
4	8: 6	1,67	6
5	8,8: 6,8	1,71	7

În cazul compoziției $NaPO_3$ ($Y = 2$) se formează lanțuri lungi de tetraedri PO_4.

În sticlele cu valoarea cea mai mică a raportului Na/P, deci cu conținut ridicat de P, apar fosfați ciclici. Cu creșterea alcalinității, polimerii cu catene lungi trec în polimeri cu catene scurte, ceea ce explică schimbarea corespunzătoare a proprietăților fizice.

Aplicînd metoda cromatografiei pe hîrtie, se pot separa cele două serii de fosfați.

Sticlele fosfatice alcaline la care $Y = 2$ pot fi extrem de ușor trase în fire lungi, deosebindu-se de sticlele borice alcaline.

Studiile întreprinse pe sticle fosfatice mixte (în care alături de P_2O_5 s-a introdus SiO_2 sau B_2O_3, sau ambii oxizi) prezintă multe deosebiri. Astfel:

1. Sticlele fosfatice au capacitatea de a dizolva cantități mari de fluoruri, fără ca acesta să ducă la opacizarea sticlei, deosebindu-se prin aceasta de majoritatea sticlelor de silicați.

2. Sticlele fosfatice dizolvă cantități mari de silicați (în special ortosilicați), spre deosebire de sticlele silicioase care nu pot dizolva fosfați în cantități mari.

3. Sticlele de fosfați sînt rezistente la atacul cu acid fluorhidric, spre deosebire de cele silicioase.

4. Sticlele fosfatice dizolvă peste 10% Ag_2O, fără ca acesta să disocieze și să precipite argintul și fără ca sticla să sufere o schimbare de culoare. În sticlele silicioase Ag_2O nu poate depăși 1% fără consecințe ca cele arătate.

5. Sticlele fosfatice au remarcabile proprietăți optice, ca spre exemplu: indici de refracție ridicați, transparență în ultraviolet, absorbție în infraroșu, fluorescență etc.

17.3. Sticle pe bază de GeO_2

Sticlele pe bază de GeO_2 prezintă interes în legătură cu proprietatea lor de a transmite în I.R., în domeniul de lungimi de undă mai mari decît cele silicatice.

Prețul de cost ridicat al GeO_2 nu justifică încă fabricarea acestor sticle la scară mare.

GeO_2 apare în două forme cristaline, o formă avînd structură asemănătoare rutilului tetragonal — în care fiecare atom de germaniu este înconjurat de șase oxigeni — care este stabilă sub 1033°C, are densitatea $6{,}239 \cdot 10^3$ kg/m^3, este aproape insolubilă în apă și numai încet atacată de HF și HCl.

Cea de a doua modificație, hexagonală, are structura asemănătoare cu cea a α-cuarțului (în care fiecare atom de germaniu este înconjurat de patru oxigeni), este stabilă de la 1 033°C pînă la temperatura de topire 1 116°C, are densitatea $4{,}228 \cdot 10^3$ kg/m³ la 25°C, este solubilă în apă și ușor atacată de acizi. Această formă este stabilă un timp indefinit la temperatura camerei, viteza de transformare dintr-o formă în alta fiind foarte mică, transformarea formei hexagonale în cea tetragonală avînd loc numai în prezența unor mineralizatori, precum cloruri alcaline sau carbonați.

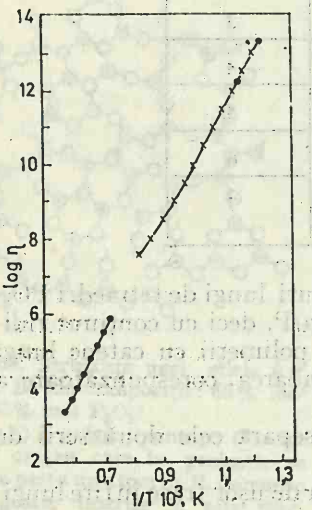


Fig. III.70. Dependența viscozității de temperatură pentru GeO_2:
● — după C. R. Kurkjian și R. W. Douglas;
x — după C. B. Nemilov și A. O. Ivanov.

În literatură se menționează și cea de a treia modificație trapezoedric-tetragonală, care este izostructurală cu α-cristobalitul, dar care nu poate fi obținută ca o formă pură, este metastabilă și se transformă ușor în forma trigonală.

Prin topirea GeO_2 se obține un lichid foarte vîscos, care prin răcire formează o sticlă a cărei structură — după J. Zarzycki — este asemănătoare modificației hexagonale în care cifra de coordinație a germaniului este patru și a cărei densitate este 3,64 —$3{,}66 \cdot 10^3$ kg/m³.

B. E. Warren a determinat distanța Ge-O în sticla de GeO_2 de 1,65 Å similară ca în GeO_2 cristalizat, ceea ce sugerează că ordinea la distanță mică este aceeași în GeO_2 vitros ca și în cel cristalizat. Cercetări mai recente au condus la distanțele interatomice 1,73 Å (Ge—O), 2,83 Å (O—O) și 3,43 Å (Ge—Ge), ceea ce pledează pentru numărul de coordinație al atomilor 3,9; 5,9 și respectiv 4,3.

Sticla de GeO_2 ipotetică, cu o stoichiometrie exactă, este alcătuită din tetraedri GeO_4 și lipsa unei simetrii prin translație este cauzată de fluctuațiile unghiului de legătură dintre tetraedri.

Sticla reală de GeO_2 prezintă un anumit grad de nestoichiometrie, depinzînd de istoria termică, rezultînd din lacune de oxigen. Este de așteptat ca tetraedrii care la punctul de topire au rămas neperturbați, se deformează, sau se alungesc dacă temperatura topiturii crește și, ca urmare a dezordinei termice, anumiți ioni de Ge nu vor mai fi tetracoordinați. În acest caz ar putea apărea o altă coordinație, dar statistic tetracoordinația va fi cea mai probabilă. Defectele structurale ar putea apare ca perturbări locale ale ordinii la distanță mică, constînd din lacune și centre cu coordinație diferită. Astfel, sticlele avînd grade diferite de nestoichimetrie, vor avea o cantitate diferită de defecte.

După Kurkjian și Douglas [33] la temperatura de topire, viscozitatea GeO_2 este de cca $7 \cdot 10^5$ poise iar energia de activare este de 75 kcal/mol. În figura III.70 este prezentată dependența viscozității de temperatură după acești autori și după G. B. Nemilov și A. O. Ivanov.

Pentru domeniul de viscozitate cuprins între $250—5 \cdot 10^{10}$ poise (de la 1 720 la 650°C) alți autori propun următoarea relație de calcul:

$$\log \eta = -4{,}543 + \frac{13{,}938}{T}$$

În tabelul III.10 este prezentat domeniul de formare a sticlei în cazul unor sisteme binare cu GeO_2, după Iamoka [21].

Tabelul III.10

Domeniul de formare a sticlei pentru unele sisteme binare cu GeO_2

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei (% mol.)
K_2O — GeO_2	0 — 59,5 K_2O
Na_2O — GeO_2	O — 38 Na_2O
Li_2O — GeO_2	O — 23,8 Li_2O
BaO — GeO_2	0 — 10 și 17,5 — 29,6 BaO
SrO — GeO_2	14 — 39 GeO_2
CaO — GeO_2	15,5 — 35,5 CaO
Tl_2O — GeO_2	0 — 47,5 Tl_2O
ZnO — GeO_2	0 — 48 ZnO
PbO — GeO_2	0 — 57 PbO
Bi_2O_3 — GeO_2	0 — 34 Bi_2O_3

În figura III.71 este prezentat domeniul de formare a sticlei în sistemul K_2O—Al_2O_3—GeO_2.

În cazul sistemelor GeO_2—Al_2O_3—Na_2O și GeO_2—Al_2O_3—Li_2O (ca și în sistemul GeO_2—Al_2O_3—K_2O) limita domeniului de formare a sticlei se găsește de-a lungul liniei care unește colțul în care se află GeO_2 și locul corespunzînd compoziției $K_2O \cdot Al_2O_3$. La stînga acestei linii se pare că aluminiul se găsește tetracoordinat, iar la dreapta hexacoordinat cu oxigenul.

Există o mare asemănare între structura SiO_2 topit și a GeO_2 topit, elementul structural fiind în ambele cazuri tetraedrii RO_4. În schimb, adausul de Na_2O conduce la modificări structurale total diferite, care în cazul SiO_2 înseamnă apariția de oxigeni nepuntați (fără schimbarea coordinației siliciului), în timp ce la GeO_2, determină conversia coordinației Ge de la 4 la 6, fără apariția unor oxigeni nepuntați.

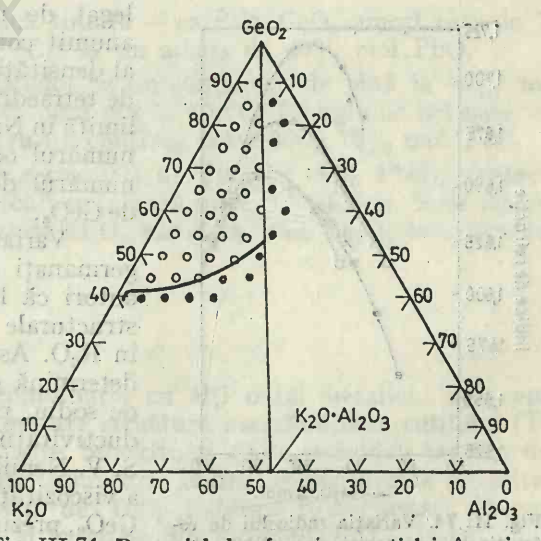


Fig. III.71. Domeniul de formare a sticlei în sistemul K_2O—Al_2O_3—GeO_2 (în % masă): ○ = sticlă; ● = sticlă și cristale.

Variația densității și a viscozității sticlelor de germanați alcalini cu compoziția sugerează — mai mult — o situație similară celei semnalate în cazul sticlelor borice alcaline (fig. III.72, III.73 și III.74).

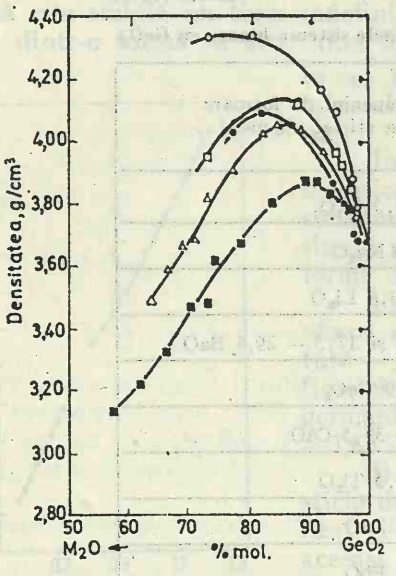


Fig. III.72. Variația densității cu compoziția la sticlele din sistemul Me_2O—GeO_2:
● = Li_2O; △ = Na_2O; ■ = K_2O; ⊙ = Cs_2O; □ = Rb_2O.

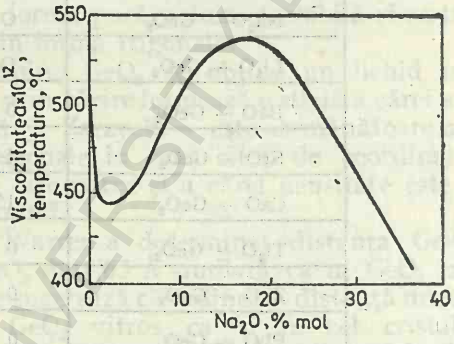


Fig. III.73. Dependența viscozității de conținutul în Na_2O la sticlele de germanați de sodiu.

După K. S. Evstropiev și A. O. Ivanov sticla de GeO_2 și Na_2O are o structură continuă, în care fiecare din cele șase colțuri ale octaedrului GeO_6 este legat de un tetraedru GeO_4 vecin. Pentru un anumit conținut în Na_2O, se atinge un maxim al densității de împachetare, în sistemul format de tetraedri și octaedri, iar peste acest conținut limită în Na_2O, ori apar nepuntați și nu mai crește numărul octaedrilor GeO_6, ori, posibil, crește atît numărul de oxigeni nepuntați, cît și de octaedri de GeO_6.

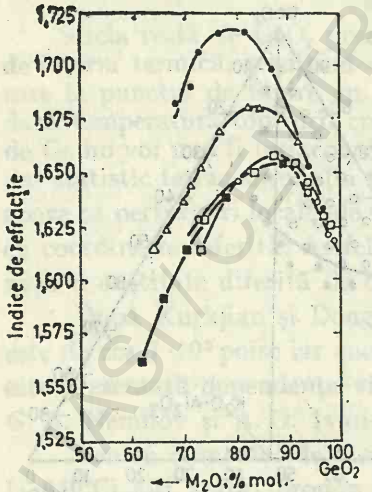


Fig. III.74. Variația indicelui de refracție cu compoziția la sticlele din sistemele Me_2O—GeO_2.
● = Li_2O; △ = Na_2O; ■ = K_2O; ○ = Cs_2O; □ = Rb_2O.

Variația unor proprietăți ale sticlelor de germanați alcalini cu compoziția au sugerat altor autori că la aceste sticle pot apărea schimbări structurale la concentrații mici (sub 5% mol.) în R_2O. Astfel, mici adausuri de Na_2O la GeO_2 determină o creștere bruscă a mobilității ionilor de sodiu, pusă în evidență prin măsurarea conductivității electrice și a difuziei ionilor de sodiu. S. V. Nemilov arată că domeniul de transformare a viscozității, la sticlele din sistemul Na_2O și K_2O—GeO_2, prezintă un minim la 2—5% mol. R_2O.

Unele date ulterioare obținute pe sticle cu Rb_2O și Cs_2O confirmă existența anomaliei la 1—5% mol R_2O.

Pe baza datelor obținute din curbele de difracție neutronică în sticlele din sistemul $Na_2O—GeO_2$, unii autori [44] arată că elementul structural este doar GeO_4 și că nu ar exista poliedri de GeO_6. Variația anormală a proprietăților sticlelor de germanați este determinată de schimbarea orientării tetraedrilor din structură, schimbare cauzată de modificarea conținutului în Na_2O.

Studii privind influența oxizilor metalelor bivalente asupra viscozității topiturii sticlelor de germanați alcalini arată că aceasta crește la adausul de BeO, MgO și ZnO (cationi cu rază mică), în timp ce CaO, SrO, BaO și PbO (cationi cu rază mare) scad valoarea viscozității, scăderea fiind invers proporțională cu mărimea razei. Rezultatele obținute din măsurătorile întreprinse sugerează că în aceste sticle BeO acționează ca un formator de rețea și că introducerea oxizilor de metale bivalente în structura sticlelor de germanați alcalini conduce la conversia unor octaedri în tetraedrii GeO_4.

Cercetări făcute pe sticle de germanați de plumb au arătat că, similar ca în cazul sticlelor de germanați alcalini, sau pseudoalcalini (Ag, Tl), adausul de PbO la GeO_2 determină schimbarea coordinației unui număr semnificativ de ioni Ge^{4+} de la 4 la 6, cu deosebire că proporția acestor schimbări este mai mică, ca urmare a posibilității PbO de a ocupa poziția de formator de rețea. Maximul de la 80—85% mol. GeO_2 care apare pe curbele ce ilustrează variația indicelui de refracție și a densității cu compoziția la germanații alcalini, nu apare la sticlele de germanați de plumb, deși există schimbări structurale.

Sticlele din sistemul $PbO—GeO_2$ se obțin la temperaturi de topire de cca 1 300°C, cu pierderi mici în greutate (0,3—0,5%), sînt galbene, culoarea fiind mai intensă în apropierea compoziției 75% GeO_2—25% PbO.

Densitatea sticlelor este ridicată fiind de cca $5 \cdot 10^3$ kg/m³ pentru un conținut de 20% mol PbO și peste $7 \cdot 10^3$ kg/m³ la 60% mol PbO.

Indicele de refracție, care pentru sticla de GeO_2 este de cca 1,62, crește la peste 1,90 la sticla cu 40% mol. PbO și ajunge aproape 2 la un conținut de cca 65% mol. PbO. Dintre sticlele binare, sticlele de germanați de plumb au cel mai înalt indice de refracție.

Coeficientul de dilatare termică liniară — care la GeO_2 amorf este de $76 \cdot 10^{-7}$°C^{-1} — crește la peste $90 \cdot 10^{-7}$ °C^{-1} la un adaus de 40% mol. PbO.

Rezistivitatea electrică a sticlelor cu un conținut de pînă la 40% mol. PbO variază de la cca 10^8 la cca 10^{10} ohm·cm la 350°C. Energia de activare este cuprinsă între 31—24 kcal/mol pentru un conținut între 30 și 70% mol. PbO.

Spectrele I.R. ale sticlelor de germanați de Pb (cca 60% PbO), ilustrează o bună transmisie pînă la 5,5 μ și o scădere intensă între 5,5—6,5 μ. S-au elaborat sticle de germanat de plumb cu adaus de Al_2O_3, sau ZrO_2, sau La_2O_3 care transmit 30% la 6 μ.

17.4. Sticle pe bază de TeO_2

TeO_2 poate forma sticle în combinație cu alți oxizi metalici. TeO_2 apare sub trei forme cristaline, din care una are structură asemănătoare rutilului (TiO_2 patratic), cea de a doua asemănătoare brookitului (TiO_2 rombic), iar cea de a treia este formată din molecule legate în lanțuri. Forma asemănătoare brookitului are structura alcătuită din octaedrii de TeO_6 puternic distorsionați. Prezența octaedrilor a fost pusă în evidență și în sticle din sistemul $TeO_2—Li_2O$.

În tabelul III.11 este prezentat domeniul de formare a sticlei în sisteme binare cu TeO_2.

Tabelul III.11

Domeniul de formare a sticlei în cazul unor sisteme binare cu TeO_2

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei	
	% mol. din al doilea oxid	% masă din al doilea oxid
$K_2O - TeO_2$	4,5—23,0	2,7—14,9
$Na_2O - TeO_2$	8,5—40,5	3,5—20,9
$Li_2O - TeO_2$	13,0—30,5	2,7—7,8
$BaO - TeO_2$	7,0—20,0	6,7—19,3
	și 36,0—36,5	și 35,0—35,5
$SrO - TeO_2$*	10,0—13,0	6,7—8,9
$CaO - TeO_2$	—	—
$MgO - TeO_2$*	12,0—34,5	3,3—11,6
$BeO - TeO_2$	11,0—23,0	3,0—7,0
$La_2O_3 - TeO_2$	4,5—9,5	8,8—17,6
$Al_2O_3 - TeO_2$	4,5—15,5	2,9—10,5
$ThO_2 - TeO_2$	8,5—10,0	13,3—15,5
$TiO_2 - TeO_2$	—	—
$Ta_2O_5 - TeO_2$	1,5—2,0	4,0—5,3
$Nb_2O_5 - TeO_2$	2,0—25,0	3,3—35,7
$WO_3 - TeO_2$	6,0—35,0	8,5—43,9
$Tl_2O - TeO_2$	13,5—37,5	29,3—61,3
$Sb_2O_3 - TeO_2$	4,0—13,0	—
$In_2O_3 - TeO_2$	6,5—14,0	10,8—22,0
$ZnO - TeO_2$	9,5—39,5	5,1—24,9
$CdO - TeO_2$	—	—
$PbO - TeO_2$	10,5—22,0	14,1—28,2
$V_2O_5 - TeO_2$**	8,5—40,0	—

* Sticlele cristalizează ușor.
** Sticle roșii și negre.

În figura III.75 este prezentat domeniul de formare a sticlei în unele sisteme ternare cu TeO_2.

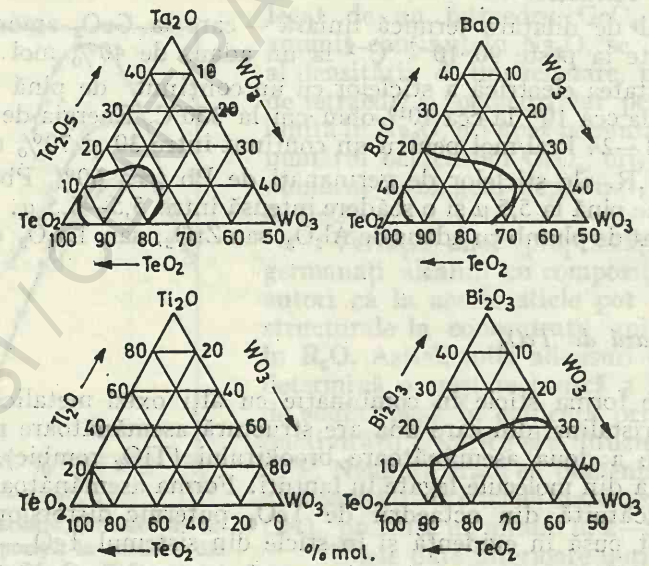


Fig. III.75. Domeniul de formare a sticlei în sisteme ternare cu TeO_2.

Sticlele pe bază de TeO_2 sînt foarte fluide la temperatura lichidus. Astfel TeO_2, care are temperatura de topire 733°C și energia de activare 12,3 kcal/mol, are viscozitatea 0,402 poise la 758°C și 0,274 poise la 803°C. Sticla cu conținut de 12,45% mol. PbO are temperatura lichidus 677°C, energia de activare 15,1 kcal/mol și viscozitatea 0,322 poise la 755°C. Adausul de 25,4% mol PbO la TeO_2 (amestec care are temperatura lichidus 442°C și energia de activare a curgerii viscoase de 14,4 kcal/mol) determină o scădere a viscozității la numai 0,295 poise, pentru temperatura de 755°C.

Adausul de PbO la TeO_2 determină o scădere a temperaturii lichidus pentru sticlele din acest sistem așa după cum se observă în figura III.76.

Totodată, așa cum s-a arătat, adausul de PbO la TeO_2 nu determină decît o mică schimbare a viscozității, ceea ce poate fi explicat acceptînd ipoteza că structura topiturii de TeO_2 nu se modifică mult la adausul de PbO, în domeniul compozițional în care se formează sticlă.

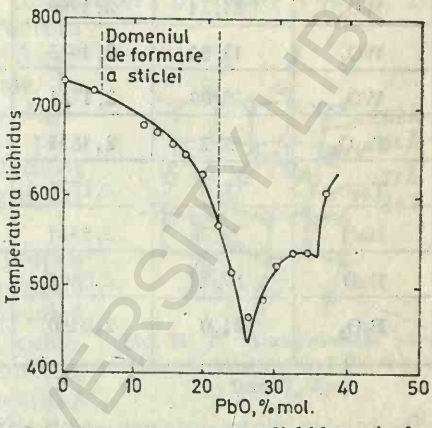


Fig. III.76. Temperatura lichidus și domeniul de formare a sticlei în sistemul binar $PbO—TeO_2$.

Unele sticle pe bază de TeO_2 au dobîndit importanță practică și comercială, avînd indicele de refracție (N) ridicat și coeficientul de dispersie (ν) scăzut, ceea ce face posibilă reducerea aberației sferice în sistemele optice și folosirea lor pentru prisme de dispersie în aparatele spectroscopice. Astfel, s-a obținut o sticlă de tip flint, cu $N_d = 2{,}16$ și $\nu = 17{,}4$, avînd în același timp rezistență la devitrificare și stabilitate chimică, cu proprietăți optice calitativ superioare sticlelor silicatice folosite în sistemele optice [62].

Topirea sticlelor se face între 700—1 000°C și, în multe cazuri, pentru a se obține sticle transparente, în creuzete de aur.

Studiile prin difracție RX au arătat că în sticlele pe bază de TeO_2 rețeaua este alcătuită din octaedri de TeO_6 puternic deformați între care există mai puține muchii comune și vîrfuri decît în modificația cristalină.

Sticlele binare în multe cazuri prezintă separări de faze și între aceste cazuri se înscriu și sticlele binare cu oxizi alcalini.

Adausul unor oxizi de tipul Me_xO_y conduce la topituri monofazice, care la răcire se consolidează ca sticle.

În cazul unor sticle, ca spre exemplu cele din sistemele $TeO_2—WO_3$, $TeO_2—BaO$ și $TeO_2—Na_2O$, s-a evidențiat o dependență liniară între conținutul molar al componenților și volumul molar și densitate, dependență care nu se regăsește în sistemul $TeO_2—Ta_2O_5$. Aceeași relație liniară se conservă și pentru unele sticle din sistemele ternare.

În tabelele III.11 a și III.11 b sînt prezentate densitatea și unele constante optice ale unor sticle pe bază de TeO_2.

Sticlele pe bază de TeO_2 din categoria celor cuprinse în tabelele III.11 a și III.11 b prezintă transmisia optică în domeniul spectral al lungimilor de undă scurte, între 390—410 nm, atingînd un maxim de transmisie (70—74%) între 450—500 nm. Pierderile prin reflexie, de pe fiecare față, în domeniul vizibil al spectrului, sînt de cca 13—15%.

Tabelul III.11.a

Constantele optice și densitatea unor sticle binare cu TeO_2

%. mol din al doilea component		N_d (587,6)	N_F (486,1)	$N_F - N_C$	ν	Densitatea (kg/m³)
WO_3	11,24	2,1999	2,2512	0,0729	16,4	$5,806 \cdot 10^3$
WO_3	18,83	2,1913	2,2429	0,0737	16,2	$5,924 \cdot 10^3$
WO_3	35,00	2,1721	2,2239	0,0730	16,0	$6,185 \cdot 10^3$
Ta_2O_5	3,2	2,1854	2,2354	0,0705	16,8	$5,747 \cdot 10^3$
Ta_2O_5	8,0	2,1775	2,2250	0,0672	17,5	$5,923 \cdot 10^3$
BaO	9,76	2,1331	2,1789	0,0646	17,5	$5,628 \cdot 10^3$
BaO	17,21	2,0893	2,1313	0,0593	18,4	$5,581 \cdot 10^3$
B_2O_3	21,0	2,0190	2,0590	0,05137	19,8	$4,774 \cdot 10^3$

Tabelul III.11b

Constantele optice și densitatea unor sticle ternare cu TeO_2

Componenții sticlei (% mol.)			Densitatea (kg/m³)	N	$N_F - N_C$	ν
TeO_2 — 80,90	WO_3 — 16,18	Ta_2O_5 — 2,91	$5,927 \cdot 10^3$	2,1842	0,0713	16,6
TeO_2 — 85,32	WO_3 — 6,42	Ta_2O_5 — 8,26	$5,939 \cdot 10^3$	2,1688	0,0669	17,5
TeO_2 — 92,23	WO_3 — 2,91	Ta_2O_5 — 4,85	$5,819 \cdot 10^3$	2,1830	0,0687	17,2
TeO_2 — 69,44	WO_3 — 23,15	BaO — 7,41	$5,909 \cdot 10^3$	2,143	0,0676	16,9
TeO_2 — 72,47	WO_3 — 18,60	BaO — 8,93	$5,946 \cdot 10^3$	2,1524	0,06645	17,3
TeO_2 — 82,92	WO_3 — 10,50	BaO — 6,58	$5,799 \cdot 10^3$	2,1664	0,06753	17,3
TeO_2 — 64,16	WO_3 — 31,60	Tl_2O — 4,23	$6,143 \cdot 10^3$	2,1916	0,07154	16,6
TeO_2 — 79,62	WO_3 — 16,54	Tl_2O — 3,85	$6,155 \cdot 10^3$	2,1698	0,06175	18,9

Deplasarea transmisiei optice spre lungimi de undă mai mari se observă la creșterea conținutului în WO_3. În domeniul infraroșu al spectrului, sticlele pe bază de TeO_2 prezintă un minim al transmisiei între 2,8—3,6 μ (banda de absorbție a apei) și sînt transparente sub 5,5 μ.

Din sticlele pe bază de TeO_2 și cu conținut de V_2O_5 s-au realizat filtre optice cu transmisie între 1,5—2,5 μ.

Prin peliculizarea cu SiO_2 a sticlelor avînd un indice de refracție ridicat, coeficientul de reflexie al acestora poate fi redus într-o măsură importantă, sticlele cu TeO_2 avînd indicele de refracție aproximativ egal cu pătratul celor de SiO_2.

17.5. Sticle pe bază de V_2O_5

V_2O_5 formează sticle în combinație cu alți oxizi, de aceea este considerat un oxid formator de sticlă condițional. Prin topirea la 658°C a V_2O_5 rezultă o topitură foarte fluidă (viscozitatea fiind de cca 10^{-1} P), care prezintă o mare tendință de cristalizare la răcire. Energia pe o legătură V—O este de cca 90—112 kcal pentru vanadiul tetracoordinat. V_2O_4 are temperatura de topire 1 967°C. În figura III.76 este prezentat un strat din structura V_2O_5 în care fiecare vanadiu este înconjurat de 5 oxigeni așezați în colțurile unei bipiramide trigonale. În fiecare grupare VO_5 un oxigen este nepuntat, legătura între aceste grupări făcîndu-se parțial prin colțuri și parțial prin muchii. În topiturile sticlelor de vanadați este totuși de așteptat să existe grupări VO_4 [58].

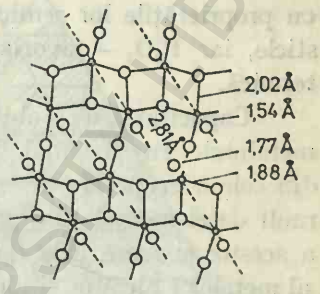


Fig. III.77. Aranjamentul particulelor într-un strat din structura V_2O_5.

Unele sticle pe bază de V_2O_5 prezintă proprietăți de semiconductori, avînd rezistivitatea electrică de ordinul a 10^5 ohm·cm respectiv cu atît mai mică cu cît conținutul în V_2O_5 este mai ridicat. Conductivitatea acestor sticle a fost explicată prin transferul de electroni între ionii V^{4+} și V^{5+}. Valoarea raportului V^{4+}/V^{5+} (care poate crește pînă la 0,5) și pierderile de oxigen sînt mult afectate de compoziția chimică, precum și de condițiile de topire a sticlelor de vanadați. S-a stabilit că conductivitatea electrică a topiturii de V_2O_5 scade cu creșterea presiunii parțiale a oxigenului cu viteze diferite, respectiv sub 800°C mult mai încet, iar peste 800°C mult mai repede. De asemenea s-a arătat că există o strînsă legătură între conductivitatea electrică a V_2O_5 și nestoichiometria sa, conductivitatea fiind realizată prin schimbul de electroni între vanadiul tetra- și pentavalent.

În tabelul III.12 este prezentat domeniul de formare a sticlei în cazul unor sticle binare cu V_2O_5.

Tabelul III.12

Domeniul de formare a sticlei în sisteme binare cu V_2O_5

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei	
	V_2O_5 în % mol.	V_2O_5 în % gr.
$P_2O_5 - V_2O_5$	sub 94	sub 95
$GeO_2 - V_2O_5$	6—63,5	10—75
$TeO_2 - V_2O_5$	9—57	10—60
$As_2O_3 - V_2O_5$	peste 52,5	peste 50
$BaO - V_2O_5$	58,5—69,5	63—73
$PbO - V_2O_5$	51—66,5	46—62

BCU IAȘI / CENTRALA PERIODICE

Dacă în cazul ultimelor două sisteme — prezentate în tabel — V_2O_5 este considerat ca un oxid formator de sticlă condițional, în celelalte sisteme rolul de oxid formator de sticlă este atribuit celui de al doilea oxid din sistem. Sticlele obținute în sistemele cu PbO și BaO sînt atît de instabile (cristalizează ușor) încît pot fi obținute numai în cantitate mică, de cîteva zeci de grame. Se mai pot obține sticle, dar deosebit de instabile, în sisteme cu K_2O, MgO, CaO, ZnO și UO_3. Un interes deosebit îl prezintă sticlele pe bază de V_2O_5 și P_2O_5, aceasta în legătură cu proprietățile lor semiconductoare. V_2O_5 mărește conducția electrică a acestor sticle, iar P_2O_5 — favorizează formarea fazei vitroase și îi mărește stabilitatea termică.

Capacitatea de a obține sticle la adausul de oxizi metalici depinde de natura metalului. În sistemul $V_2O_5—P_2O_5—RO_x$, unde R este un element dintr-una din cele 8 grupe ale Sistemului Periodic, formarea sticlei este favorizată cel mai mult de elementele din grupele I, II și V. În diagramele ternare (de compoziție) a acestor sisteme, aria de formare a sticlei crește cu creșterea numărului atomic al metalelor alcaline și alcalino-teroase în RO_x, iar pentru elementele din grupa V tendința este inversă. Proprietățile mai importante ale sticlelor din aceste sisteme sînt: temperatura de topire la 800—1 200°C, viscozitatea mică, tendința de cristalizare mare, viteza de solidificare ridicată, stabilitatea termică mică, transmisia bună în infraroșu în domeniul 2,5 μ cu un maxim la cca 4 μ și opacitate în domeniul vizibil.

În legătură cu relația între rezistența specifică ρ la (40°C) și conținutul în V^{4+} a sticlelor de vanadați de compoziție $60V_2O_5 \cdot xRO \cdot (40-x)P_2O_5$ în care RO reprezintă oxizi de metale mono- și bivalente s-au constatat următoarele:

Creșterea raportului RO/P_2O_5 determină o scădere a concentrației în ioni V^{4+} și ρ prezintă un minim la $V^{4+}/V_{total} = 10—20\%$ pentru toate elementele R, de unde concluzia că conducția electrică a acestor sticle este realizată printr-un schimb de electroni între V^{4+} și V^{5+}. Din analiza curbelor ρ în funcție de V^{4+}/V_{total} rezultă că scăderea lui ρ cu creșterea RO nu se datorește numai reducerii conținutului în V^{4+}, avînd importanță — în mecanismul conducției — și natura ionului R, respectiv intensitatea cîmpului cationic (Z/a^2) a ionului R. Există o dependență între valoarea minimă (ρ_m) a rezistenței și intensitatea cîmpului electrostatic a ionului R.

Cînd această intensitate este sub 0,35, deci cînd R este un ion modificator de rețea, ρ_m crește cu intensitatea cîmpului ionului R, care va tinde să se apropie de ionul central de oxigen din $V^{4+}—O—V^{5+}$, ori, perturbarea schimbului de la o valență la alta va fi cu atît mai mică, cu cît capacitatea polarizantă a ionilor R va fi mai mică.

În regiunea unde intensitatea cîmpului electrostatic cationic este peste 0,35, creșterea intensității acestui cîmp determină scăderea lui ρ_m. În aceste condiții ionul R va acționa ca un formator de rețea și nu va coordina cu oxigenul central al $V^{4+}—O—V^{5+}$, păstrîndu-și propria coordinație.

În figura III.78, este prezentat domeniul de formare a sticlei în sistemul $GeO_2—P_4O_{10}—V_2O_5$.

În această figură, în funcție de rezistivitatea electrică a sticlelor, domeniul de formare a sticlei este împărțit în trei zone notate cu A, B și C. Domeniul notat cu D cuprinde compoziții care cristalizează la răcire, iar cel notat cu E cuprinde compoziții care nu se topesc la 1450°C.

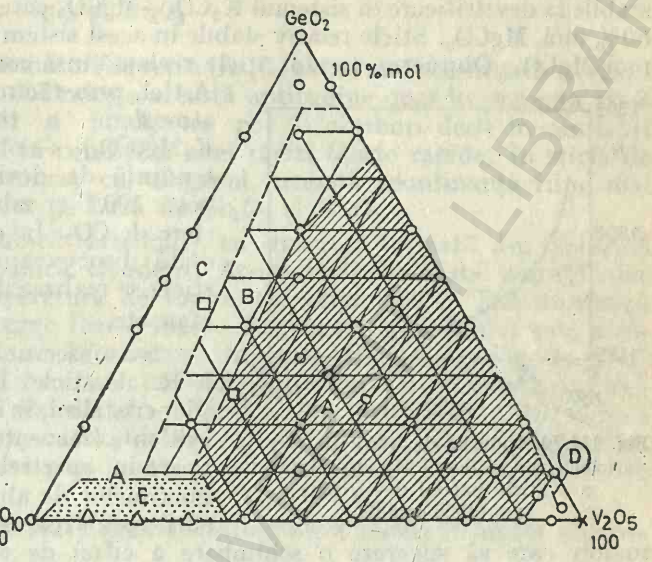


Fig. III.78. Domeniul de formare a sticlei în sistemul GeO_2—P_4O_{10} — V_2O_5.

17.6 Sticle pe bază de Al_2O_3

Al_2O_3 nu poate forma singur sticlă, dar dobîndește această proprietate alături de CaO. Domeniul de formare a sticlei în sistemul CaO-Al_2O_3 corespunde unui conținut de 38—65% gr. Al_2O_3.

Sticlele din sistemul CaO—Al_2O_3 s-au dovedit a fi de un anumit interes, transmițînd în infraroșu îndepărtat. Totuși, importanța lor practică este limitată de posibilitatea de a fi obținute numai în cantități mici, din cauza instabilității lor topiturile din sistemul CaO—Al_2O_3 avînd tendință pronunțată de a cristaliza. Un adaus redus de SiO_2 (5%) mărește stabilitatea acestor sticle, în schimb reduce transmisia lor la lungimi de undă mari din domeniul I.R. Astfel, s-a elaborat o sticlă de compoziție 44,8% CaO, 48,6% Al_2O_3 și 6,6% SiO_2, care nu prezintă tendință de devitrificare. Rezultate mai bune s-au obținut la înlocuirea SiO_2 cu BaO, sau BeO, următoarele două compoziții permițînd obținerea unor sticle destul de stabile: 47% Al_2O_3, 43% CaO și 10% BaO respectiv 49,6% Al_2O_3, 45,4% CaO și 5% BeO.

După J. E. Stanworth, aluminiul este tetraedric coordinat în aceste sticle, în timp ce în Al_2O_3 este coordinat octaedric.

17.7 Sticle pe bază de Ga_2O_3

Sticle pe bază de Ga_2O_3 pot fi obținute în sistemul CaO—Ga_2O_3, dar sînt mai instabile decît cele din sistemul CaO—Al_2O_3 și nu pot fi obținute decît în cantitate foarte mică.

După Baynton [3] se pot obține sticle pentru un conținut apropiat de 61% gr. (31% mol.) Ga_2O_3, în timp ce după Jeevaratnam și Glasser [22] domeniul de formare a sticlei este cuprins între 35—70% mol. Ga_2O_3. Adausul în cantități mici de SiO_2 la aceste sticle le mărește stabilitatea la devitrificare. Datorită dimensiunii mai mari a ionului Ga^{3+}, el nu poate apărea coordinat tetraedric.

17.8. Sticle pe bază de carbonați

Prima sticlă de carbonați a fost sintetizată de W. Eitel și S. Skaliks (1929), fiind din sistemul K_2CO_3—$MgCO_3$.

Deoarece distorsionarea grupării CO_3 — care are o simetrie înaltă — este puțin probabilă, tendința de formare a sticlei este de așteptat să fie redusă.

După Datta ș.a. [8] domeniul de compoziții în care se pot obține sticle relativ stabile la devitrificare în sistemul K_2CO_3—$MgCO_3$ corespunde unui conținut de 40—60% mol. $MgCO_3$. Sticle relativ stabile în acest sistem s-au obținut cu 40, 50 și 60% mol $MgCO_3$. Obținerea acestor sticle reclamă însă condiții practice foarte dificile. Astfel, prin răcirea, sub o presiune de 1000 de atmosfere, a topiturii carbonatului dublu $K_2Mg(CO_3)_2$ s-a obținut o sticlă care a prezentat tendință de devitrificare la tratament termic peste 200°C și sub o presiune de 40 de atmosfere de CO_2. În condițiile acestor presiuni, se evită disocierea carbonaților. Topirea acestor sticle se realizează în capsule din metale nobile, etanșate.

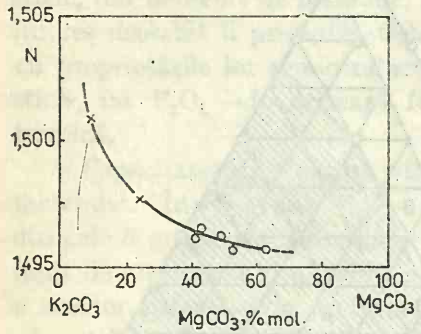


Fig. III.79. Indicele de refracție (N) al sticlelor din sistemul K_2CO_3—$MgCO_3$: x = sticle parțial devitrifiate; o = sticle stabile.

S-a observat o asemănare și între spectrele I. R. ale sticlei K_2CO_3—$MgCO_3$ și ale carbonaților cristalini, în domeniul de la 2 la 13 μ, fiind evidente frecvențele pentru CO_3. Diferența care apare în spectrele sticlei constă în lărgirea maximelor de absorbție corespunzător deplasării spre frecvențe mai mici, fără schimbări majore care să sugereze o schimbare a cifrei de coordinație de la 3 la 4 a carbonului.

Capacitatea de obținere a sticlei se conservă și dacă la $K_2CO_3 \cdot MgCO_3$ se adaugă cantități mici din anumiți carbonați. Astfel prin topire la 900°C și sub presiunea de 1000 atmosfere se pot obține sticle prin adaus de 5% mol. $MnCO_3$ sau $PbCO_3$ sau $CaCO_3$ la 95% mol $K_2CO_3 \cdot MgCO_3$, adausuri mai mari conducînd la devitrificarea sticlelor la răcire.

Este posibilă obținerea unor sticle și prin adausul unor componenți la amestecul $BaCO_3$—Li_2CO_3.

Posibilitatea de obținere a unor sticle în sistemul CaF_2—$Ca(OH)_2$—$CaCO_3$—$BaSO_4$ s-a explicat prin numărul mare de componenți din topitură, ceea ce frînează procesul de nucleație. Dintre aceste sticle cea mai stabilă corespunde compoziției: 6,5% mol.$BaSO_4$; 37,1% mol. $CaCO_3$; 24,3% mol. CaF_2; 32,1% mol. $Ca(OH)_2$ și are indicele de refracție 1,569.

În structura acestor sticle s-au pus în evidență — prin poziția maximelor de absorbție — grupările CO_3 (7 și 11.5 μ), OH(2,8 μ) și SO_4 (8,9 μ).

17.9. Sticle pe bază de TiO_2

S-au obținut sticle binare împreună cu oxizi alcalini dar în cantitate foarte mică și cu o pronunțată tendință de devitrificare. Tendința lor la devitrificare scade sensibil prin adaus de SiO_2 sau B_2O_3 în cantitate mică (cîteva procente). Domeniul de formare a sticlei în sistemul K_2O—TiO_2 corespunde unui conținut de 40—70% mol TiO_2 și 33,75% mol TiO_2 în sistemul Cs_2O—TiO_2. Stabilitatea la devitrificare a acestor sticle crește cu creșterea razei ionului alcalin.

Spectrele I. R. atestă o coordinare octaedrică a ionului Ti^{4+} în aceste sticle, la fel ca în titanații cristalini.

Se mai pot obține sticle — dar tot în cantitate mică — și în sistemul BaO-TiO_2. Prin adaus de SiO_2 (peste 20%) sau B_2O_3 (peste 15%), sau P_2O_5 (peste 25%) se pot obține cantități mai mari de sticlă, cca 200 g.

Sticle destul de stabile s-au realizat în sistemul $TiO_2—P_2O_5$, pentru un conținut de 67—76% mol. TiO_2.

17.10. Sticle pe bază de As_2O_3, Sb_2O_3 și Bi_2O_3

As_2O_3 și Sb_2O_3 sînt oxizi formatori de rețea (As_2O_3 avînd mai accentuată această aptitudine), în timp ce Bi_2O_3 dobîndește această aptitudine doar în prezența altor oxizi. Totuși atît As_2O_3 cît și Sb_2O_3 nu pot fi obținuți decît în cantități reduse sub formă de sticlă și în condițiile unei răciri foarte rapide. În sticla de As_2O_3 arseniul este tetracoordinat cu oxigenul, această coordinanță fiind mai puțin regăsită în cazul sticlelor pe bază de Sb_2O_3 și Bi_2O_3.

As_2O_3 apare în forma cubică (arsenolit), cu structura formată din molecula de As_4O_6 și în forma monoclinică claudetit. Arsenolitul este stabil sub 0°C, iar claudetitul de la 0°C la temperatura de topire, respectiv 309°C. Transformarea arsenolitului la claudetit decurge foarte încet. Structura claudetitului este alcătuită din grupări AsO_3 reunite în straturi încrețite. Sb_2O_3 apare tot în două forme cristaline, una avînd o structură moleculară similară arsenolitului, iar cea de a doua formă — denumită valentinit — avînd o structură formată din lanțuri duble de grupări SbO_3, cu temperatura de topire de 656°C. Bi_2O_3 are temperatura de topire 817°C și bismutul are coordinația 6 în numeroasele varietăți cristaline în care poate apărea.

În tabelul III.13 este prezentat domeniul de formare a sticlei în unele sisteme binare cu As_2O_3 [21].

Tabelul III.13

Domeniul de formare a sticlei în sisteme binare

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei (% mol.)
$K_2O — As_2O_3$	0—40 K_2O
$Na_2O — As_2O_3$	0—54 Na_2O
$Li_2O—As_2O_3$	0—48 Li_2O
$BaO—As_2O_3$	0—52 BaO
$SrO—As_2O_3$	0—48 SrO
$CaO — As_2O_3$	—

Sticle pe bază de Sb_2O_3 sînt semnalate în sistemul $PbO_2—Sb_2O_3$ și în sistemele $Na_2O—Al_2O_3—Sb_2O_3$ și $K_2O—Al_2O_3—Sb_2O_3$.

Aptitudinea Bi_2O_3 de formare a sticlei crește prin adausuri mici (1% gr.) de SiO_2 sau B_2O_3, putînd fi astfel obținute sticle binare cu CdO, BaO, SrO, ZnO și PbO care însă nu pot fi obținute fără aceste adausuri.

După V. J. Bh. Rao, în topitură se formează grupări anionice relativ mari în care ionii Si^{4+} și Bi^{3+} sînt înconjurați de octaedri BiO_6 distorsionați.

De altfel și încercările făcute pentru a obține o sticlă clară numai din Bi_2O_3 (topit în creuzet de platină sau porțelan) nu au dat rezultate. În schimb, prin topirea Bi_2O_3 în creuzet de cuarț și călire s-a obținut o sticlă clară, galbenă, a cărei spectru de absorbție în I.R. a sugerat că este alcătuită din unități BiO_3.

Lucrînd în aceleași condiții (topire în creuzete de cuarț și călire) s-a încercat obținerea de sticle în sisteme alcătuite din Bi_2O_3 și oxizi alcalini. Încercările s-au dovedit nefructuoase în sistemele binare Bi_2O_3—Li_2O și Bi_2O_3—Na_2O. În schimb, în sistemul Bi_2O_3—K_2O s-au obținut sticle clare în domeniul de compoziții între 25—50% mol K_2O, prin călire sub formă de plăcuțe de 1 mm grosime. Se pare că în topitură coexistă două faze, care însă se amestecă prin agitarea creuzetului, ceea ce sugerează că sînt miscibile.

Studiul prin difracție R.X. a unor sticle binare (Bi_2O_3—K_2O) a arătat că creșterea conținutului în K_2O conduce la scăderea intensității așa după cum se observă în figura III.80.

În sistemul binar Bi_2O_3—B_2O_3, E. M. Levin și C. L. Mc. Daniel stabilesc că domeniul de compoziții în care se pot obține sticle prin topire și răcire este cuprins între 22,5 și 68% mol. Bi_2O_3.

În figura III.81 este ilustrată influența creșterii conținutului în Bi_2O_3, în spectrele de difracție R.X., pentru probe din sistemul $x Bi_2O_3 . 1-x B_2O_3$. Se observă două benzi difuze la $2\theta = 28°$ și 48° și de asemenea creșterea intensității benzii de la $2\theta = 28°$ prin creșterea conținutului în Bi_2O_3.

Pentru compozițiile cu conținut sub 22% mol. Bi_2O_3, sticlele prezintă nemiscibilitate. Un mic adaus de oxid alcalin, de la 2 la 5% mol. (necesarul de K_2O fiind mai mic decît cel de Na_2O și Li_2O) asigură însă realizarea miscibilității.

S-au făcut studii și pe sisteme ternare de compoziție Bi_2O_3—B_2O_3—R_2O (R_2O — oxizi alcalini), materiile prime folosite fiind Bi_2O_3, acid boric și carbonați alcalini. Topirea s-a făcut la 800—950°C în cuptoare electrice, în creuzete de porțelan acoperite, pentru a se evita pierderile prin sublimare, cantitatea unei șarje fiind de cîteva zeci de grame. Topitura a fost turnată pe plăci metalice răcite intens. Recoacerea sticlelor s-a făcut la temperatură de 350—425°C.

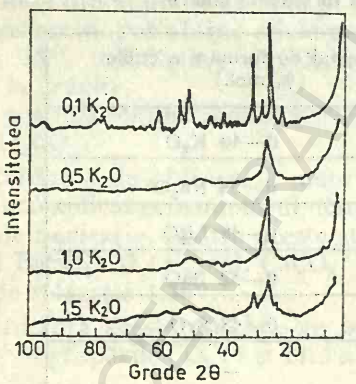


Fig. III.80. Difracția RX pentru compoziții 1,0 $Bi_2O_3 \cdot x K_2O$ topite.

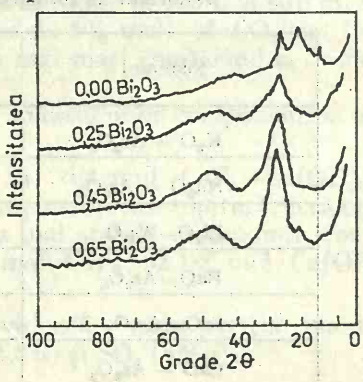
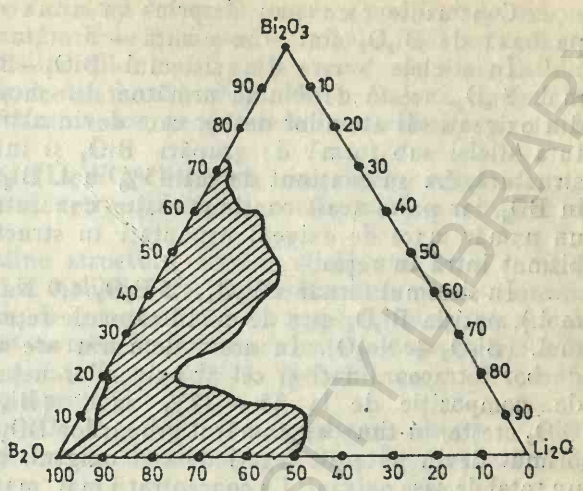


Fig. III.81. Efectul creșterii conținutului în Bi_2O_3 în spectrul de difracție RX pentru probe din sistemul $x Bi_2O_3 \cdot 1 - x B_2O_3$.

Domeniul de formare a sticlei, în sistemele ternare menționate, scade cu creșterea razei ionului alcalin, obținerea unor sticle clare fiind mai ușor de realizat cînd oxidul alcalin este Li_2O decît atunci cînd este K_2O. În figurile III.82, 83 și 84 este prezentat domeniul de formare a sticlelor clare (zona hașurată) în unele sisteme ternare Bi_2O_3—B_2O_3—R_2O în condiții normale de obținere, respectiv topire urmată de recoacere.

Sticlele cu caracter mai bazic (cu conținut mai ridicat în R_2O) sînt opace, în condițiile cînd după topire sînt recoapte. Rezultatele experimentale au arătat însă că multe din sticlele care au devitrificat, devenind opace în urma recoacerii, pot fi obținute în stare clară prin călire (răcire energică).

Fig. III.82. Domeniul de formare a sticlelor clare în sistemul Bi_2O_3—B_2O_3—Li_2O (sticle recoapte).



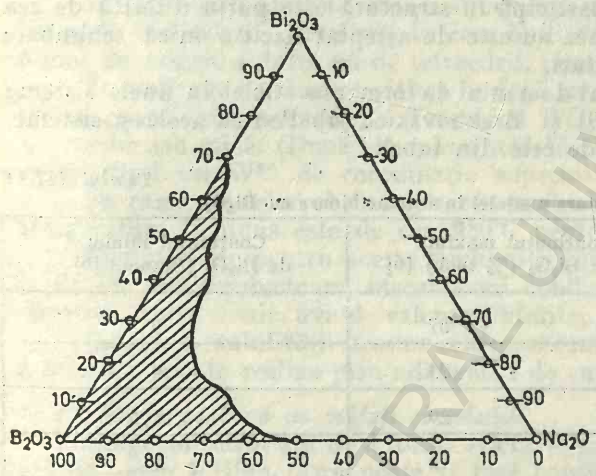


Fig. III.83. Domeniul de formare a sticlelor clare în sistemul Bi_2O_3—B_2O_3—Na_2O (sticle recoapte).

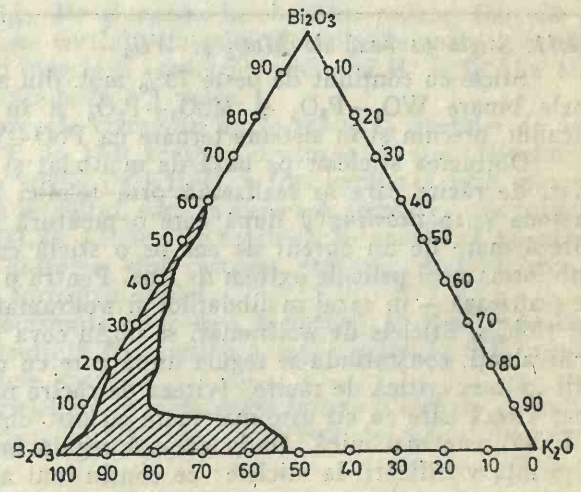


Fig. III.84. Domeniul de formare a sticlelor clare în sistemul Bi_2O_3—B_2O_3—K_2O (sticle recoapte).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Concluziile care s-au desprins în urma unor cercetări complexe pe sticle pe bază de Bi_2O_3 sînt — în esență — următoarele:

În sticlele binare din sistemul BiO_3—B_2O_3 cu un conținut pînă la 45% mol. Bi_2O_3, acesta determină următoarele schimbări structurale: cedează o parte din oxigenii săi atomilor de bor care devin astfel tetracoordinați; apare în structura sticlei sub formă de grupări BiO_3 și introduce unii oxigeni nepuntați în structură. La un conținut de cca 45% mol. Bi_2O_3 se atinge concentrația maximă în BO_4, iar peste acest conținut crește concentrația în grupări BiO_3 și introduce un număr mare de oxigeni nepuntați în structură. O parte mare din oxidul de bismut intră în rețea.

În sistemul ternar $xBi_2O_3 . 4{,}5\ B_2O_3 . 1{,}0\ Na_2O$, unde $x = 0{,}0—3{,}0$ mol. (41,1% mol.), poziția Bi_2O_3 este de modificator de rețea, în domeniul conținînd 20—25% mol. ($Bi_2O_3 + Na_2O$). În acest domeniu are loc creșterea numărului de atomi de bor tetracoordinați și cel al oxigenilor nepuntați din structură. În domeniul de compoziție de la 25 — 37% mol. ($Bi_2O_3 + Na_2O$) numărul grupărilor BiO_3 crește, în timp ce numărul grupărilor BO_4 scade. În acest domeniu ionii de bismut devin puternic legați de trei oxigeni, deși fiecare ion este înconjurat de un total de șase oxigeni. La concentrații mai mari decît 37% mol. ($Bi_2O_3 + Na_2O$), proporția în care grupările BiO_3 participă în structură este puțin diferită de cea din domeniul anterior și de asemenea nu este de așteptat decît o mică schimbare a numărului de oxigeni nepuntați.

În tabelul III.14 este prezentat domeniul de formare a sticlei în unele sisteme binare după Heynas și Rawson [19] și Brekhovskich [6]. Pentru aceleași sisteme, alți autori prezintă date diferite de cele din tabel.

Tabelul III.14

Domeniul de formare a sticlei în sisteme binare cu Bi_2O_3

Sistemul	Conținutul maxim [19] de Bi_2O_3 (% mol.) [6]		Conținutul minim de Bi_2O_3 (% mol.) [6]
$Bi_2O_3 — SiO_2$	40	57	9
$Bi_2O_3 — B_2O_3$	57	75	9
$Bi_2O_3 — P_2O_5$	40	29	12,5
$Bi_2O_3 — GeO_2$	—	2	2

17.11. Sticle pe bază de MoO_3 și WO_3

Sticle cu conținut de peste 75% mol. din acești oxizi s-au obținut în sistemele binare WO_3—P_2O_5 și MoO_3—P_2O_5 și în cele de molibdați și wolframați alcalini, precum și în sisteme ternare ca $PbO—WO_3—P_2O_5$ și $K_2O—WO_3—P_2O_5$.

Obținerea sticlelor pe bază de molibdat și wolframat reclamă viteze foarte mari de răcire care se realizează prin tehnici speciale. Dintre acestea amintim metoda (*„splatcooling"*) după care o picătură de topitură este proiectată cu o viteză mare de un curent de aer pe o sticlă colectoare, pe care se repartizează sub forma unei pelicule extrem de fine. Pentru o grosime a peliculei de 1 micron se realizează — în cazul molibdaților și wolframaților alcalini — o viteză de răcire de 10^{60}C/s. Sticlele de wolframați se obțin ceva mai ușor decît cele de molibdați echivalenți, constatîndu-se regula după care cu cît ionul alcalin este mai mic, cu atît „viteza critică de răcire" (viteza de răcire necesară pentru a evita cristalizarea, viteză care cu cît este mai mare cu atît obținerea sticlei în sistem este mai dificilă) este mai mică. De la această regulă face excepție wolframatul de litiu. Ușurința vitrificării la sticlele ce conțin ioni alcalini de rază mică s-ar explica

prin aceea că aceștia fiind puternic polarizanți determină ruperea punților de oxigen și deci fragmentarea lanțurilor lungi. Este mai puțin probabil însă ca această descompunere să aibă loc în cazul molibdaților topiți, pentru care este mai posibilă o deformare a poliedrului de oxigen din jurul ionului Mo^{6+}. Această deformare fiind mai greu posibilă în cazul wolframaților, se ajunge la o coordinație exclusiv tetraedrică.

În wolframatul de litiu topit (Li_2WO_4) litiul are coordinație tetraedrică și adună în jurul lui un anumit număr de tetraedrii izolați, conducînd la o configurație care împiedică vitrificarea.

Nu se cunoaște cu certitudine structura acestor sticle, stabilirea ei fiind dificilă ținînd seama de posibilitatea molibdenului și a wolframului de a coordina în mai multe modalități, în funcție de compusul chimic respectiv și în funcție de condițiile de elaborare și tratament termic. De asemenea este cunoscută tendința de polimerizare a acestor cationi. Aceste fapte conferă, probabil, unor sticle anumite, o varietate structurală pronunțată.

În trioxizii MoO_3 și WO_3 ionii Mo^{6+} și W^{6+} sînt coordinați octaedric, octaedrii formînd în cazul MoO_3 plane care nu au atomi în comun, iar în cazul WO_3 o rețea tridimensională.

În molibdații alcalini vitroși, structura este alcătuită din lanțuri lungi (similar ca în molibdații cristalini), în care ionii de Mo^{6+} sînt coordinați cu 4, 5 sau 6 ioni de oxigen, sub formă de tetraedrii, piramide și octaedrii deformați.

În wolframații alcalini vitroși — după unele păreri — ionii Wo^{6+} apar exclusiv cu coordinația tetraedrică. Tetraedrii WO_4 se leagă în lanțuri avînd o lungime medie sau mică. (După alte păreri există elemente structurale mai importante, comportînd un W^{6+} de coordinație superioară.)

În cazul sticlelor obținute în sistemele de molibdați și wolframați alcalini, temperatura lichidus este de cca 950°C pentru un domeniu larg de compoziții.

Caracteristic pentru aceste sticle este culoarea lor foarte închisă și proprietățile lor semiconductoare, mecanismul conducției fiind atribuit transferului de electroni între ionii avînd valențe diferite.

Creșterea stabilității acestor sticle precum și lărgirea domeniului de formare a sticlei se poate realiza prin adăugarea de cantități chiar mici de P_2O_5.

17.12. Sticle pe bază de sulfați și seleniți

Singurul sulfat apt de a forma sticlă — prin topire la 207°C urmată de răcire rapidă—este $KHSO_4$ (care poate fi însă considerat ca un compus echimolecular în sistemul binar K_2SO_4—H_2SO_4), dar și acesta în cantități reduse (20—50 g). Aptitudinea de a forma sticlă este corelată cu puternica distorsionare a ionului SO_4^{2-} sub acțiunea unei polarizări inegale și asimetrice a ionului H^+ și K^+. La temperatura de topire viscozitatea scade la 1,3 poise.

Remarcabilă și sugerînd procese complexe apare scăderea energiei de activare de la 38,9 kcal/mol sub 210°C, la 12,0 kcal/mol deasupra acestei temperaturi.

Posibilitatea de obținere a sticlei de $KHSO_4$ a fost explicată prin prezența legăturilor de hidrogen între ionii de sulfat, care favorizează formarea unor dimeri și a unor lanțuri ca cei din fig. III.85. Chiar și în topitură, se consideră că numai un număr mic de legături de hidrogen sînt distruse, structura în lanț conservîndu-se, ceea ce poate explica formarea sticlei.

Spre deosebire de sticlele obișnuite (silicatice, fosfatice), în sticlele pe bază de sulfați există o foarte mică tendință de asociere a tetraedrilor de SO_4^{2-} pentru a forma lanțuri, cicluri sau rețele spațiale.

Aptitudinea de formare a sticlei crește în sistemele binare și ternare de sulfați conținînd K_2SO_4, Tl_2SO_4, $ZnSO_4$ și $CuSO_4$, așa după cum se poate observa în figura III.86.

Sticla de SeO_2 se obține numai realizînd topirea sub presiune, din cauza tendinței puternice a SeO_2 de a se volatiliza înainte de topire. Tendința de formare a sticlei este asociată cu existența unor lanțuri infinite de triunghiuri de SeO_3 în structura cristalului de SeO_2.

Sticle de selenit se obțin în sistemul $K_2O—SeO_2$ avînd caracteristice valori foarte mici ale temperaturilor lichidus.

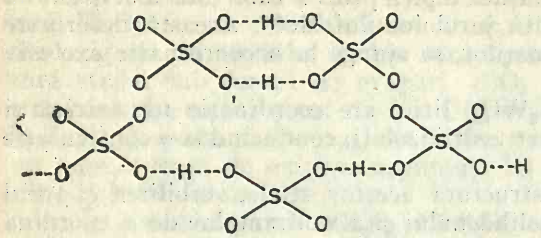


Fig. III.85. Structuri polimere pe bază de punți de hidrogen în $KHSO_4$.

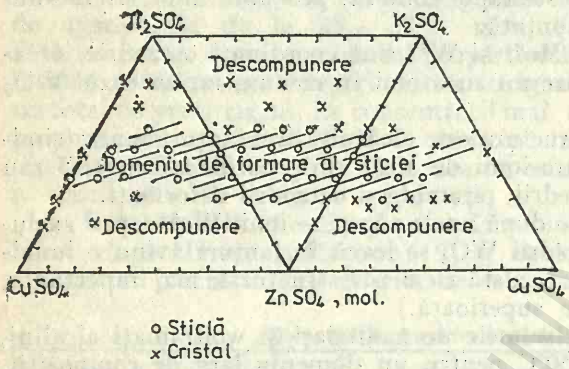


Fig. III.86. Domeniul de formare a sticlei în sisteme ternare cu $CuSO_4$, Tl_2SO_4, K_2SO_4 și $ZnSO_4$.

17.13. Sticle pe bază de azotați

Sticlele pe bază de azotați se obțin numai în sisteme binare conținînd un azotat al unui metal alcalin, împreună cu un azotat al unui element bivalent (Mg, Ca, Sr, Ba și Cd). Majoritatea acestor sticle nu se pot obține decît în cantități mici, din cauza pronunțatei lor instabilități.

În general, sticlele de azotați se obțin pornind de la proporții variabile a celor doi constituenți, aflați în stare de finețe avansată, prin topire între 200—300°C, urmată de răcire rapidă, realizată prin turnare pe o placă de aluminiu, răcită intens cu gheață. Sticla prezintă tendință de hidratare. Domeniile de compoziție în care se pot obține sticle în aceste sisteme sînt prezentate în tabelul III.15 și în figura III.87.

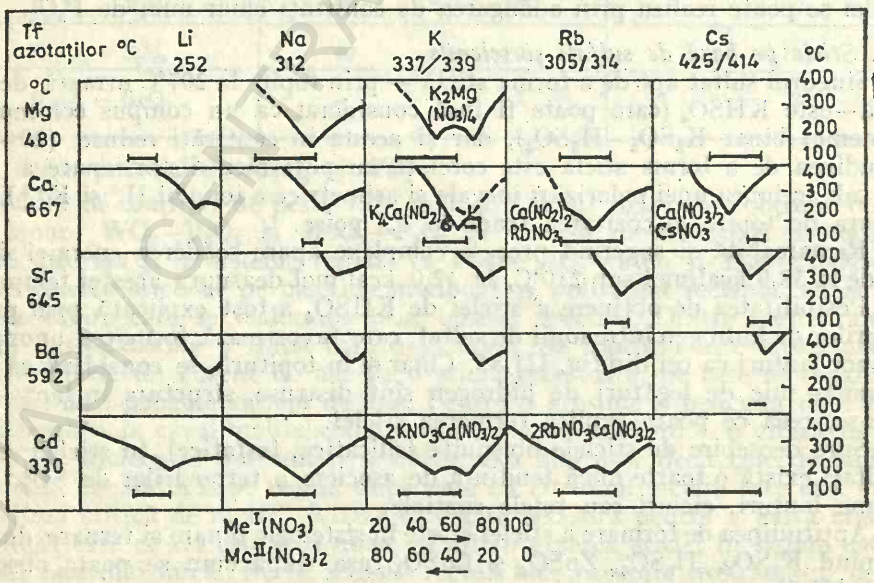


Fig. III.87. Domeniul de formare a sticlei — indicat prin bare orizontale—în sisteme binare de azotați.

Tabelul III.15

Domeniile de formare a sticlei în sisteme binare de azotaţi

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei (% mol. de azotat alcalin)
$Mg(NO_3)_2 - LiNO_3$	36—52
$Mg(NO_3)_2 - NaNO_3$	21—57
$Mg(NO_3)_2 - KNO_3$	24—61
$Mg(NO_3)_2 - RbNO_3$	40—67
$Mg(NO_3)_2 - CsNO_3$	47—75
$Ca(NO_3)_2 - LiNO_3$	—
$Ca(NO_3)_2 - NaNO_3$	55—62
$Ca(NO_3)_2 - KNO_3$	40—70
$Ca(NO_3)_2 - RbNO_3$	32—75
$Ca(NO_3)_2 - CsNO_3$	64—75
$Sr(NO_3)_2 - LiNO_3$	—
$Sr(NO_3)_2 - NaNO_3$	—
$Sr(NO_3)_2 - KNO_3$	—
$Sr(NO_3)_2 - RbNO_3$	69—83
$Sr(NO_3)_2 - CsNO_3$	68—77
$Ba(NO_3)_2 - CsNO_3$	78—79
$Cd(NO_3)_2 - LiNO_3$	36—63
$Cd(NO_3)_2 - NaNO_3$	28—64
$Cd(NO_3)_2 - KNO_3$	21—67
$Cd(NO_3)_2 - RbNO_3$	34—71
$Cd(NO_3)_2 - CsNO_3$	27—75

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, în stare de topitură aceste sticle au o viscozitate redusă. Astfel, în cazul sticlei din sistemul KNO_3—$Ca(NO_3)_2$ cu un conținut de 50,4% gr. $Ca(NO_3)_2$ la temperatura lichidus (cca 200°C), viscozitatea este foarte mică, ajungînd sub 10 poise. Pentru aceeași sticlă Tg(10^{13} poise) este la circa 56°C. Dependența viscozitate-temperatură pentru această sticlă este prezentată în figura III.88 [9].

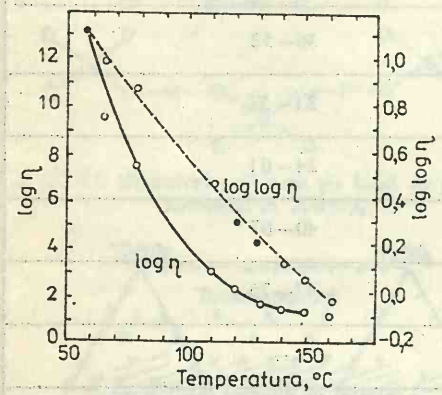


Fig. III.88. Variația viscozității cu temperatura pentru cea mai stabilă sticlă (cu 50,4% gr. $Ca(NO_3)_2$.

Există mai multe teorii cu privire la formarea sticlei de azotați. Astfel pentru sticlele din sistemul KNO_3—$Ca(NO_3)_2$ conținînd pînă la 66,7% mol KNO_3, Dietzel [9] — apelînd la teoria lui Zachariasen — consideră că KNO_3 este un modificator de rețea, iar $Ca(NO_3)_2$ este un formator de rețea, fiecare ion de calciu fiind coordinat tetraedric cu ionii de azotat. În absența KNO_3, deci în azotatul de calciu, ionii de calciu sînt înconjurați octaedric de ionii de azotat. În amestecurile conținînd mai mult decît 66,7% mol. KNO_3, formarea sticlei este explicată prin distorsiunea ionilor de azotați, legăturile dintre calciu și ionii de azotat în sticlă avînd un caracter mai puțin ionic decît în cristal.

Stevels [48] consideră că în măsura în care crește distorsionarea ionilor de azotați — ca urmare a creșterii diferenței între intensitatea cîmpului cationilor — va crește aptitudinea de formare a sticlei și stabilitatea acesteia.

Thilo [52] consideră diferența dintre intensitatea cîmpului cationilor (dată de raportul z/r^2, în care z este valența, iar r — raza cationului) drept un criteriu al aptitudinii de formare a sticlei în cazul sticlelor de azotați. Formarea sticlei devine posibilă dacă diferența:

$$z^{II}/r_{II}^2 - z^{I}/r_{I}^2$$

este mai mare decît 0,7. Dimpotrivă, cînd intensitatea cîmpului celor doi cationi (mono- și bivalent) este apropiată, respingerea dintre cei doi cationi diferiți favorizează apropierea cationilor de aceeași natură, ceea ce defavorizează formarea sticlei.

Pornind de la faptul că nitrații alcalini au temperatura de topire cu 200—500°C mai mică decît a halogenurilor corespunzătoare, Ubbelhode [53] încearcă să explice aceasta presupunînd că topirea unui nitrat este însoțită de asocierea dintre ionii din lichid și propune un alt model structural — pentru sticlele de azotați — care presupune existența unor complecși asociativi, un astfel de complex („cluster") fiind prezentat în figura III.89.

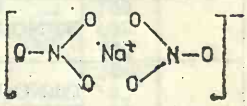


Fig. III.89. Motiv structural posibil „cluster" în sticlele de azotați.

Formarea acestor complecși asociativi devine posibilă în topitură, unde, datorită dezagregării structurii reticulare preexistentă în cristal, apar interacțiuni între atomii apropiați, ca urmare a scăderii compensării sarcinilor electrostatice elementare.

În literatura de specialitate există încă și alte modele pentru structura posibilă a sticlelor din azotați (ca de ex. structura în lanț, cu punți de oxigen între atomii de azot —N—O—N— asemănător ca în polifosfați).

Spectrele de absorbție ale cobaltului (II) în sticla de azotați de compoziție $3KNO_3.2Ca(NO_3)_2$ sugerează pentru cobalt că este coordinat cu opt oxigeni dispuși în colțurile unui dodecaedru.

17.14. Sticle pe bază de apă (sticle hidrogenidice)

Obținerea acestor sticle este asociată cu prezența unor legături de hidrogen, care permit formarea unor lanțuri (polimeri) ce favorizează obținerea sticlei.

Dacă în majoritatea sticlelor prezentate, legăturile interatomice aveau un caracter parțial covalent, ori parțial ionic, în cazul acestor sticle, se consideră că între hidrogen și cei doi atomi cu care poate coordina se stabilesc legături predominant ionice.

Dintre tehnicile folosite pentru obținerea apei vitroase menționăm scurgerea apei într-un tub răcit în azot lichid, tehnică care datorită nereproductibilității rezultatelor a fost înlocuită prin răcirea rapidă în oxigen lichid a unui bloc poros de cupru, în a cărui pori era apă, sau prin formarea unui strat subțire — film — în urma depunerii directe din vapori pe suprafața unui metal răcit în oxigen lichid. În toate cazurile s-au obținut doar cantități mici de apă vitroasă, a cărei structură — caracteristică pentru sticle sau lichide — a fost pusă în evidență prin difracție R.X.

Apa vitroasă are — măsurată — temperatura de transformare T_g la — 178°C. Procesul cristalizării se pare că are loc între 140 și 160K și că comportă două etape, în prima etapă având loc reorientarea, iar în cea de a doua migrarea moleculelor de apă.

Sticle relativ stabile s-au obținut în sistemul binar H_2O—H_2O_2 prin răcirea rapidă în azot lichid a unor soluții conținînd 45—80% gr. H_2O_2. Temperatura de cristalizare a unor sticle, încadrîndu-se în limitele compoziționale indicate, este în jur de — 110°C. Structura apei este analizată în corelație cu structura gheții.

În structura apei solide (gheață), fiecare atom de oxigen este anturat tetraedric de alți patru atomi la distanța de 2,76 Å. În schimb, distanța dintre proton și cei doi oxigeni este diferită, 1 și, respectiv, 1,76 Å, protonul fiind deci mai apropiat de unul dintre cei doi anioni. Atomul de oxigen central ocupă o poziție similară ca a atomilor de siliciu în tridimit. Acest aranjament corespunde unei structuri deschise, cu o densitate de 0,92 g/cm^3. Această structură se menține și la încălzire, cînd doar un număr mic de legături de hidrogen sînt distruse. După alte păreri, în structura apei pot apărea regiuni restrînse, în care moleculele au un aranjament similar cu a grupelor de SiO_4 în cuarț, corespunzînd unei împachetări mai dense, dar la temperaturi foarte joase, aranjamentul structural corespunde — predominant — celui existent în tridimit.

Sticle clare, dar în cantități foarte mici, s-au mai obținut în sistemul HCl—H_2O pentru conținuturi de 21,5 la 25,4% gr. HCl, și în sistemul SO_3—H_2O între 26,7 și 38,2% gr. SO_3. La o încălzire lentă, sticlele trec într-un lichid foarte viscos, care cristalizează într-o masă opacă. Dacă încălzirea este foarte rapidă se evită cristalizarea.

S-au mai realizat sticle pornind de la soluțiile unor compuși ca $HClO_4$, H_3PO_4, H_2SeO_4, H_2CrO_4, NH_4OH, KOH și LiCl, care au temperatura de transformare între 125 și 160 K.

CAPITOLUL 18. Sticle neoxidice

18.1. Sticle pe bază de halogenuri (halogenidice)

Dintre halogenurile simple numai BeF_2 și $ZnCl_2$ pot fi obținute în stare vitroasă. Sticla de BeF_2 a suscitat un interes teoretic deosebit, având structura similară cu cea a cristobalitului. BeF_2 prezintă, ca și SiO_2, polimorfism.

Se cunosc două forme cristaline, una avînd structura cristobalitului (stabilă la temperaturi joase, sau metastabilă) și cealaltă formă avînd structura cuarțului stabilă la temperaturi ridicate. Mai mult chiar, Goldschmidt arată că similitudinea dintre structura BeF_2 și a SiO_2 se menține și în cazul unor perechi de compuși (fluoberilați și silicați), ceea ce poate fi explicat prin apropierea dintre razele ionice ale O^{2-} și F^- (1,40 respectiv 1,36 Å).

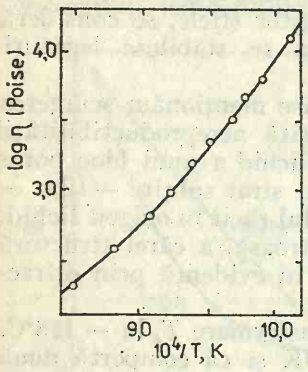


Fig. III.90. Relația între logaritmul viscozității și $1/T$ la topitura de BeF_2 în domeniul de 700—900°C.

Elementul structural al rețelei sticlei de BeF_2 îl constituie tetraedrii de BeF_4 dispuși într-un aranjament tridimensional (ca și în sticla de cuarț), legați prin punți de fluor.

Prin topirea BeF_2 la 540°C se obține o topitură cu vîscozitatea destul de mare (peste 10^6 poise) și cu o conductivitate electrică de 10^{-8} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Prin ridicarea temperaturii cu 200°C, vîscozitatea scade la 10^3 poise, iar conductivitatea electrică ajunge la 10^{-5} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Solidificarea topiturii se face ușor pe cale vitroasă și destul de dificil în stare cristalină.

Variația viscozității topiturii cu temperatura are o alură de tip Arrhenius, ceea ce poate fi mai ușor explicat, făcînd abstracție de procentajul ridicat (cu 80% cum rezultă din calculul obișnuit) de electrovalență în legătură Be—F și acceptînd un rol mai important legăturilor covalente. Totodată, viscozitatea ridicată a topiturii sugerează existența unor polimeri.

În figura III.90 este prezentată variația viscozității topiturii între 700—900°C.

Pentru a explica temperatura de topire neașteptat de scăzută a BeF_2 (540°C) în raport cu cea a NaCl (800°C), s-a acceptat posibilitatea că topirea generează două feluri de dezordini, destrămarea edificiului reticular și formarea unor lacune anionice și cationice, prezența mai multor tipuri de dezordini cauzînd temperatură joasă de topire și nu cum ar fi de așteptat, ținînd seama de tăria legăturii, sarcina ridicată a ionului Be^{2+} și scurtimea distanței cation-anion.

BeF_2 poate forma sticle împreună cu alte fluoruri, domeniul de formare a sticlei în sisteme binare (cu BeF_2) fiind prezentat în tabelul III.16.

De asemenea se mai pot obține sticle în sistemul $BaF_2—B_2O_3$, $PbF_2—B_2O_3$, $BaF_2—PbF_2—AlF_3$.

Se cunosc sticle fluorofosfatice stabile, ca cele din sistemele conținînd $AlPO_4$ cu LiF, BaF_2 și PbF_2. Sticle fluorosilicatice interesante pentru proprietățile lor optice s-au obținut în sistemele $Na_2O—PbF_2—SiO_2$, $NaF—SiO_2—TiO_2$ și așa-numita „sticlă fluoro-flint" în sistemul $Na_2O—PbO—PbF_2—SiO_2—TiO_2$.

După cum rezultă din tabelul III.16, unele sticle cu fluoruri sînt opalescente, ceea ce s-a explicat printr-un proces de separare de microfaze. Astfel, cele două faze care se separă în unele sticle din sistemul $LiF—BeF_2$ apar — la microscopul electronic — continui, la un conținut de 15% mol. LiF, iar la un conținut de 25% mol. LiF și peste acesta, faza nemiscibilă se separă sub formă de picături, care prezintă o tendință mai pronunțată de cristalizare, apărînd sub formă de schelete de cristale (dendrite). Adausul la BeF_2 chiar și a unor cantități mici de fluorură alcalină (spre ex. 1% RbF) determină separarea de faze sub forma unor picături decelabile la microscopul electronic. Diametrul fazelor separate este de cca 300—600 Å, în timp ce în sticlele silicatice este adesea de cca 100—300 Å.

Introducerea unor fluoruri alcaline în sticlele de fluorură de beriliu conduce la slăbirea legăturilor în fluorura de beriliu, făcînd posibilă creșterea amplitudinii

Tabelul III.16

Domeniul de formare a sticlei în sisteme binare de fluoberilați, după diferiți autori

Sistemul	Domeniul de formare a sticlei (% mol.)	
$LiF - BeF_2$	36—58 LiF	Vogel și Gerth [57]. Sticlele cu conținut ridicat de BeF_2 sînt opalescente.
$NaF - BeF_2$	28—60 NaF	
$KF - BeF_2$	17—52 KF	
$RbF - BeF_2$	0—35 RbF	Vogel și Gerth [57]. Nu prezintă opalescență
$LiF - BeF_2$	0—40 LiF	Roy și alții [41]. Răcirea a 10 g topitură.
$NaF - BeF_2$	0—40 NaF	
$LiF - BeF_2$	40—60 LiF	Imaoka și Mizusawa [20]
$NaF - BeF_2$	30—55 NaF	
$KF - BeF_2$	40—55 KF	
$MgF_2 - BeF_2$	0—30 MgF_2	Vogel și Gerth [55]. Sticle clare, obținute prin răcire rapidă.
$CaF_2 - BeF_2$	0—28 CaF_2	
$SrF_2 - BeF_2$	0—7 SrF_2	
$BaF_2 - BeF_2$	—	Vogel și Gerth [55]. Nu se formează sticlă.
$MgF_2 - BeF_2$	0—50 MgF_2	Counts și alții [7]. Răcirea a 10 g topitură. Nu s-a observat nemiscibilitate.
$CaF_2 - BeF_2$	0—20 CaF_2	

vibrațiilor la temperaturi joase, ceea ce explică scăderea rapidă a viscozității sticlelor. În seria sticlelor cu fluoruri alcaline, se constată că o dată cu creșterea mărimii cationului alcalin, fazele separate devin mai fine.

Formarea unor picături — prin separare de microfaze — a fost pusă de asemenea în evidență în sticlele binare ce conțin CaF_2 și SrF_2, în timp ce în sticlele cu MgF_2 această fluorură ar fi formator de rețea (sub forma grupărilor MgF_4), ceea ce explică lipsa separării fazelor. De obicei picăturile sînt mai bogate în BeF_2 și au tensiune superficială relativ mare. Separarea acestor microfaze poate fi examinată la microscopul electronic, dar nu poate fi evidențiată prin efectul Tyndall.

Sticlele din sistemele ternare conținînd alături de BeF_2 și o fluorură alcalină și una calcoalcalină sînt mult mai stabile decît sticlele binare cu BeF_2 și chiar dacă apar microfaze acestea sînt fine (subțiri).

În general, sticlele de fluoroberilați au neajunsul că nu sînt stabile chimic, sînt foarte higroscopice, iar compușii cu beriliu sînt de obicei toxici.

În tabelul III.17 este prezentat un alt tip de sticle binare compuse din HF — ca și component principal — și o altă fluorură, fără a se indica însă domeniul de compoziții în care se formează sticle, dar care este — de obicei — destul de larg.

$ZnCl_2$ formează sticlă și păstrează această proprietate și dacă i se adaugă alte cloruri. $ZnCl_2$ se topește la 318°C, formînd un lichid cu viscozitatea de cca 50 poise și cu conductivitatea electrică specifică de 10^{-3} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

$ZnCl_2$ apare în două sau trei forme cristaline în care —se pare că la fel ca în sticle — Zn este tetraedric coordinat cu clorul, legarea tetraedrilor făcîndu-se prin

punți de clor. Dispunerea tetraedrilor în sticle se face mai ales sub formă de lanțuri, sau de structuri stratificate, acest aranjament fiind propriu halogenurilor, cu excepția BeF_2.

Tabelul III.17

Sticle binare pe bază de HF și fluoruri

Numărul sticlei	Compoziția, % mol.
1	76 MgF_2, 24 HF
2	81 CaF_2, 19 HF
3	74 SrF_2, 26 HF
4	67 BaF_2, 33 HF
5	42 PbF_2, 58 HF
6	64 YF_3, 36 HF
7	84 LaF_3, 16 HF
8	67 LaF_3, 33 HF
9	63 AlF_3, 37 HF
10	57 GaF_3, 43 HF
11	70 BiF_3, 30 HF
12	53 ZrF_4, 47 HF
13	45 ThF_4, 55 HF
14	12 ThF_4, 88 HF
15	11 MgF_2, 6BaF_2, 11LaF_3, 22GaF_3, 6ThF_4, 44 HF
16	31 LaF_3, 31 GaF_3, 38 HF
17	20 GaF_3, 20 ThF_4, 60 HF
18	35 MgF_2, 35 PbF_2, 30 HF
19	18MgF_2, 4SrF_2, 28BaF_2, 4PbF_2, 4LaF_3, 14BiF_3, 28HF

Se pot obține sticle — care sînt mai stabile decît cea de $ZnCl_2$ — dacă la 50% mol $ZnCl_2$ se adaugă 50% mol KCl, KBr sau KI, dintre care ultima este mai stabilă. În sistemul KI—$ZnCl_2$ se pot obține sticle destul de rezistente în limitele unui conținut în KI de 10—70%, care au domeniul de transformare chiar sub 100°C. De asemenea s-au obținut sticle dintr-un amestec de $ZnCl_2$ cu Na_2SO_4 sau K_2SO_4 într-un raport molecular de 1 : 0,5 pînă la 1 : 0.

De asemenea se pot obține sticle din amestecuri de $ZnCl_2$ cu $Na_4P_2O_7$ sau $NaPO_3$. Tot ca și halogenidice pot fi considerate sticlele de compoziție $(PNF_2)_n$ și $(PNCl_2)_n$, a căror structură este considerată a fi alcătuită din molecule ciclice, de dimensiuni diferite.

Dintre elementele calcogenidice, S, Se și Te pot fi obținute fără mari dificultăți în stare vitroasă, iar oxigenul prin răcire la temperaturi joase. Aceste elemente (O, S, Se, Te) pot forma sticle — în condiții relativ ușoare — împreună cu elementele din grupa a V-a (As, Sb etc.), precum și cu elementele din grupa IV-a (Si, Ge etc.).

Ca și în cazul altor familii de sticle descrise anterior, natura legăturilor chimice nu este netă, acestea realizîndu-se prin intermediul orbitalilor „*p*" avînd caracter pronunțat covalent. Schimbarea caracterului legăturii de la covalent spre metalic determină scăderea posibilității de obținere a sticlelor.

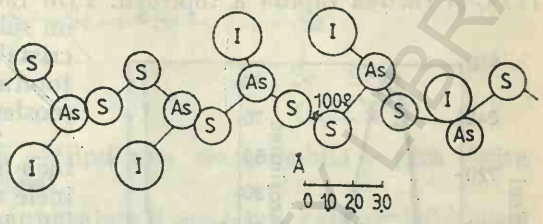


Fig. III.91. Aranjamentul atomilor de S, As și I într-un polimer liniar.

Deoarece atît sulful cît și seleniul în stare vitroasă au structura alcătuită din lanțuri sau cicluri (inele), componenții acestor sticle pot fi considerați copolimeri.

În figura III.91 este prezentată dispunerea atomilor de S, As și I într-un lanț răsucit.

Înconjurarea atomilor în aceste structuri se face de obicei cu 2—4 vecini.

Prezența iodului în sticlele calcogenidice este legată de influența lui favorabilă asupra fasonării acestor sticle, dar — totodată — determină o rupere a lanțurilor, respectiv ruperea unor legături As—S și formarea unor legături As—I, la fel ca oxizii alcalini în sticlele silicatice. Totuși conceptul de formatori și modificatori de rețea nu poate fi aplicat în cazul acestor sticle.

Ruperea lanțurilor determină și o scădere a viscozității, acest efect observîndu-se atît la sticlele pe bază de S, Se ori Te cît și la topiturile calcogenurilor de compoziție mai complexă. Sticlele calcogenidice se diferențiază de sticlele convenționale (silicatice), atît prin structura lor, cît și prin proprietățile lor. Astfel, aceste sticle au transmisie ridicată în I.R., pînă la lungimi de undă mari, în schimb sînt netransparente pentru domeniul vizibil din spectru.

Datorită proprietăților semiconductoare pe care le au, multe din aceste sticle își găsesc căutare în industria electronică. O dată cu creșterea numărului atomic, crește — aproape paralel — și conductivitatea electronică, dar scade mult stabilitatea chimică. Mărirea stabilității chimice prin adausul unor cantități, chiar foarte mici, de oxizi metalici obișnuiți determină o slăbire, sau chiar suprimarea conductibilității electronice.

Sticlele calcogenidice au coeficient de dilatare termică liniară ridicat ($\alpha = 180—240 \cdot 10^{-7} °C^{-1}$), pretîndu-se astfel la sudura lor pe metale.

Densitatea acestor sticle este ridicată (apropiată de 5 g/cm³) și de asemenea indicele de refracție (N_D) și constanta dielectrică au valoare ridicată.

Multe dintre aceste sticle sînt ușor de fabricat și de o calitate ridicată, avînd temperatură de topire de cîteva sute de grade, deci relativ scăzută. Spre deosebire de sticlele semiconductoare care conțin metale de tranziție, conducția electrică (care are o mare energie de activare) este dependentă în mare măsură de temperatură, ceea ce a condus la folosirea, spre exemplu a sticlelor pe bază de As_2S_3—As_2Te_3, pentru măsurarea temperaturii în reactoarele nucleare. Aceasta în legătură și cu o altă proprietate a sticlelor calcogenidice, respectiv stabilitatea lor mai mare față de radiații, decît a celorlalte sticle semiconductoare.

Unele din sticlele calcogenidice prezintă proprietăți fotoelectrice, găsindu-și astfel utilizare în xerografiere.

Avînd însă stabilitate chimică redusă, rezistențe mecanice scăzute, și putînd fiușor deformate la temperaturi joase, sticlele calcogenidice au fiabilitate mediocră.

a. Sticle din elemente. Sulful în stare vitroasă se obține prin topirea lui la cca 113°C și răcirea rapidă a topiturii. Prin răcire la temperatura camerei se obține un sulf plastic, amorf, a cărui tendință de cristalizare (forma rombică) este frînată dacă topitura ajunge în contact cu azotul din atmosferă.

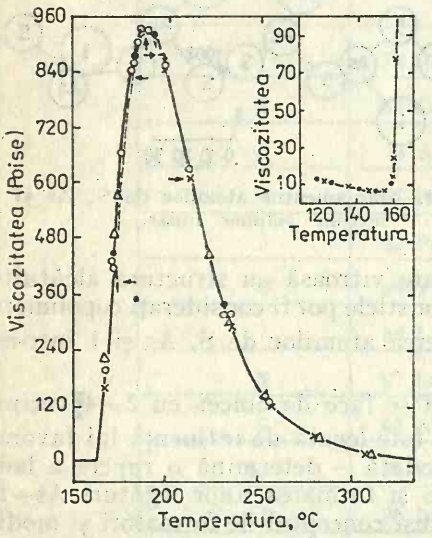


Fig. III.92. Variația viscozității topiturii sulfului cu temperatura.

Structura sulfului ar fi formată din inele mici (S_8, S_6 și S_{20-30}) precum și din inele mari, în medie cu cca 5 000 de atomi [29, 30].

După cum se observă în figura III.92 viscozitatea care este mică la temperatura de topire, crește rapid cu ridicarea temperaturii, atingînd un maxim (cca 950 poise) la 180°C, pentru ca apoi să scadă din nou. Conform unor date, inelele S_8 preexistente pînă la 160°C se fragmentează și iau naștere lanțuri lungi de $10^5 - 10^6$ atomi care măresc brusc viscozitatea. Peste 160°C aceste lanțuri se fragmentează și viscozitatea topiturii scade rapid.

Ruperea lanțurilor și scăderea intensă a viscozității se observă și pentru adausuri foarte mici de iod (brom sau clor) și are loc după schema:

$$-S-S-S-S-S-S- + I_2 \rightarrow -S-S-S-I \qquad I-S-S-S-$$

În esență, introducerea iodului produce o slăbire a legăturii și o scurtare a lanțurilor, ceea ce are ca și consecință scăderea viscozității și a lui T_g (−27°C). Energia de legătură a S—S este de 54 kcal/mol.

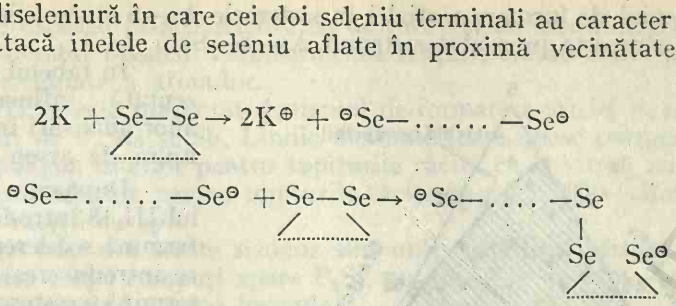
Dimpotrivă, adausul de fosfor are un efect contrar celui exercitat de halogeni.

Seleniul în stare vitroasă se obține prin topirea acestuia (217°C), topitura avînd puțin peste această temperatură, viscozitatea de cca 30 poise, și prin răcirea rapidă a topiturii. La cca 70°C topitura — în curs de răcire — are elasticitatea cauciucului, iar la 30°C (temperatura de transformare) se rigidizează ca sticlă. Energia de legătură Se—Se este de 41 kcal/mol. Peste temperatura de topire, viscozitatea scade rapid, fără a se mai observa o variație similară cu cea de la sulf. Seleniului vitros i se atribuie o structură în lanț, cca 40% gr. fiind inelele de Se_8 iar restul inele cu cca 500 atomi de Se [29]. Prezența concomitentă a unor inele de dimensiuni diferite constituie o barieră în calea ordonării structurii și deci a cristalizării.

Pentru aceeași temperatură, viscozitatea topiturii seleniului este mai mică decît cea a sulfului, ceea ce s-a explicat prin dimensiunea mai mică a polimerilor.

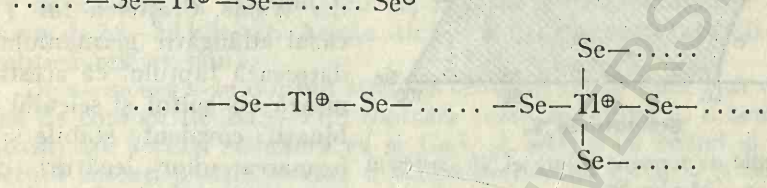
Viscozitatea topiturii scade foarte mult dacă se adaugă cantități foarte mici de alcaline. Astfel — și mai ales — urme de K determină ruperea inelelor și for-

marea ionului poliseleniură în care cei doi seleniu terminali au caracter ionic, sînt foarte reactivi și atacă inelele de seleniu aflate în proximă vecinătate, conform schemei:



Topitura de seleniu care conține K — fiind mai reacționabilă — prin răcire poate forma seleniu cristalizat hexagonal.

Efect similar dar mult mai slab ca intensitate îl are taliul, care probabil duce la formarea în topitură a unor grupări de tipul [60]:



După cum se observă, spre deosebire de K, taliul intră în rețeaua sticlei de seleniu avînd cifra de coordinație 2 sau 4. Telurul se poate obține în stare vitroasă, atît prin condensare din stare de vapori cît și prin răcirea rapidă a topiturii telurului ($T_{top} = 453°C$). Topitura are viscozitate ridicată chiar și puțin deasupra temperaturii de topire, ceea ce s-a explicat prin prezența lanțurilor de Te la aceste temperaturi.

b. Sticle calcogenidice binare. Unele dintre aceste sticle, ca spre exemplu GeS_2, As_2S_3 și SbS_3 se pot obține în condiții accesibile, altele, ca spre exemplu CS_2 vitros, se obțin numai sub presiune ridicată.

Încă după 1950 A. Winter în lucrările sale arată că se pot obține în stare vitroasă sulfuri ca SnS, Ga_2S_3, In_2S_3, Tl_2S_3, N_2S_5, P_2S_5, As_2S_3 și Bi_2S_3, precum și seleniurile și telururile acestor elemente.

Sticlele care rezultă din combinarea unui element calcogen cu elementele din grupa IV-a și V-a sînt cele mai importante sub aspect practic, avînd stabilitate și proprietăți interesante.

Topirea acestor sticle se realizează — obișnuit — în tuburi de sticlă de cuarț vidate și apoi închise etanș, în scopul evitării oxidării și volatilizării componenților, precum și a unei presiuni prea mari în interiorul tubului. Pentru a accelera omogenizarea topiturii se poate practica agitarea tubului. De asemenea se pot folosi tuburi parțial închise. Practicînd această tehnică se pot topi pînă la cîteva sute de grame de materie primă.

În general, aptitudinea de formare a acestor sticle scade cu creșterea masei atomice, aceasta datorită faptului că legăturile în care sînt angajați atomi grei sînt mai slabe, permițînd astfel restructurarea aranjamentului atomilor și formarea rețelei cristalului. Totodată atomii grei au capacitatea de a lega mai bine (în conformitate cu valența) atomi apropiați și cu mult mai slab alți atomi mai îndepărtați. În topitură — și în general, la temperatură ridicată — apare posibilitatea ca atomul central să se apropie de cel mai îndepărtat (îndepărtîndu-se de cei apropiați), astfel devine posibilă o reorganizare a atomilor și deci o cristalizare.

Domeniul de formare a sticlei în sistemele As—S și As—Se apare în figura III.93, în care este prezentat sistemul As—S—Se.

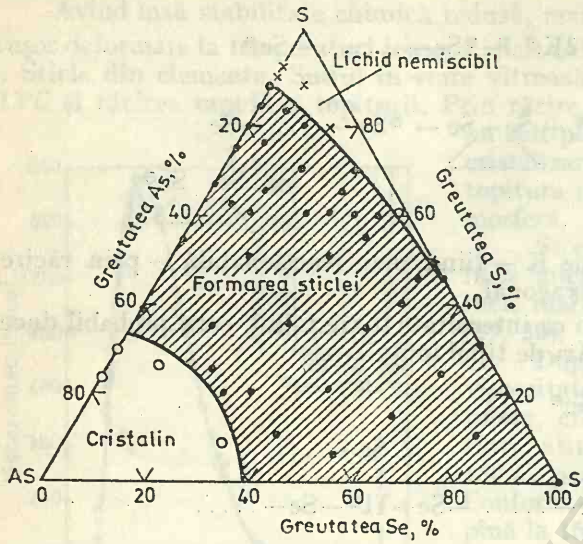


Fig. III.93. Domeniul de formare a sticlei în sistemul As—S—Se.

În tabelul III.18 este prezentată influența introducerii unor adausuri în sulfură și seleniura de arsen [27].

După cum rezultă din tabelul III.18 introducerea iodului determină scăderea lui T_g, în timp ce introducerea germaniului determină creșterea lui T_g.

Kolomiets [27] explică aceste date pe baza considerării structurii acestor sticle, ca fiind alcătuită din lanțuri ce se leagă între ele prin intermediul forțelor Van der Waals. Creșterea lui T_g, în cazul adăugării germaniului, se datorează faptului că acesta formează cu sulful și seleniul combinații covalente stabile și deci formarea unor legături covalente mai puternice între lanțuri, cauzînd totodată transformarea treptată a structurii în lanțuri, într-o structură tridimensională.

Atît în cazul sistemelor binare prezentate, cît și în cazul altor sisteme binare calcogenidice, compoziția sticlelor binare poate varia în limite destul de largi.

Tabelul III.18

Influența adausului iodului și germaniului la sulfura și seleniura de arsen

As_2S_3		As_2Se_3	
Conținutul în I(*)	T_g, °C	Conținutul în I(*)	T_g, °C
0	212	0	187
0,5	155	0,5	142
1,0	135	1,0	108
1,5	64	1,5	85
2,0	30	2,0	53
2,5	Masă vitroasă	2,5	35
		3,0	Masă vitroasă
Conținutul în Ge(*)	T_g, °C	Conținutul în Ge(*)	T_g, °C
0	212	0	187
0,5	290	0,5	240
1,0	—	1,0	346
1,5	414	1,5	356
2,0	455	2,0	425

(*) Cantitatea adăugată în atomi pentru o moleculă de materie inițială.

Aceasta se poate explica, prin posibilitatea de rotire și de modificare a unghiului de legătură a atomului bivalent care formează lanțuri, creînd astfel posibilitatea unor legături neregulate a atomilor.

În figura III.94 este prezentat domeniul de formare a sticlei în sisteme conținînd calcogenuri de P, As și Sb. Liniile înclinate (care unesc compoziții limită) delimitează un poligon interior pentru topiturile răcite cu o viteză mică (de 1°C/min) și un poligon exterior, pentru topiturile răcite rapid, 200°/s viteză de răcire care corespunde răcirii cu apă.

Componenții puri din aceste sisteme sînt uniți prin linii orizontale sau verticale. Deși printre acești compuși apare P_2S_3, nu există — de fapt — un compus, sau o sticlă, corespunzînd acestei formule.

În sistemele echivalente, dar cu conținut de compuși ai arseniului și bismutului, domeniul de formare a sticlei este mai restrîns.

Din elementele calcogenidice și cele din grupa a patra, se pot obține sticle binare în sistemele Ge—S și Ge—Se, iar în condiții mai dificile (spre ex. prin topire sub presiune) și în sistemul Si—S. Astfel s-au obținut sticle în acest sistem, plecînd de la un amestec de elemente cu raportul Si/S de la 1:1 la 1:2,2, topind sub presiune de 25—80 kilobari. Aceste sticle sînt galbene sau portocalii și au stabilitate hidrolitică relativ bună.

De asemenea s-au obținut sticle în sistemul BaS—ZnS. S-ar părea că în cazul sticlei de compoziție BaS—ZnS topitura (care se obține la o temperatură destul de joasă) are aceeași structură ca și GeS_2 și SiO_2 și că bariul și zincul ocupă în structură aceeași poziție pe care o ocupă germaniul în GeS_2 și Si în SiO_2.

Prin adaus de GeS_2 se obțin sticle ternare (din sistemul BaS—ZnS—GeS_2) care sînt mai stabile.

c. Sticle calcogenidice ternare. În general, aceste sticle se obțin prin topirea concomitentă a componenților și unele dintre ele au proprietăți care le conferă aplicații practice, ca spre exemplu permeabilitate bună pentru razele I.R. și posibilitatea folosirii în construcția unor sisteme optice, solicitate la expunere în atmosferă la temperaturi de 500°C.

În figura III.95 este prezentat domeniul de formare a sticlei din sistemul As—S—Br.

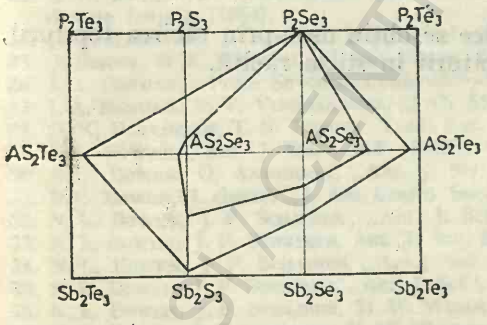


Fig. III.94. Domeniul de formare a sticlei în sisteme conținînd halogenuri de P, As și Sb.

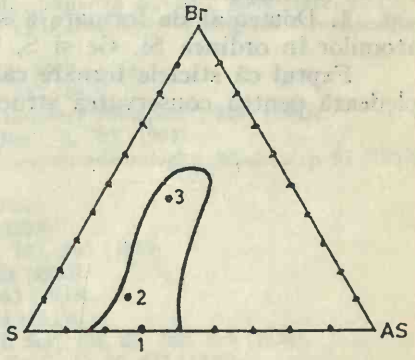


Fig. III.95. Domeniul de formare a sticlei în sistemul As—S—Br.

Punctul 3 corespunde unei sticle cu compoziția aproximativă $AsS_{1,8}Br_{25}$, cu temperatura de înmuiere —60°C și care este fluidă ca apa la temperatura camerei. Creșterea conținutului în S și scăderea celui în Br conduce la creșterea temperaturii de înmuiere, care este de 90°C pentru sticla de compoziție aprox. $AsS_{2,7}Br_{0,6}$ (punctul 2) și de 200°C pentru AsS_2 (punctul 1). Creșterea conținutului

în sulf determină creșterea numărului legăturilor în sistem (sulful legînd doi atomi) și astfel dacă pentru formarea sticlei se pornește de la un amestec de molecule mici (de compoziție necunoscută) ca în sticla 1, se ajunge (prin creșterea conținutului în sulf) la molecule mai mari pentru sticla 2 și 3, ceea ce determină creșterea temperaturii de înmuiere.

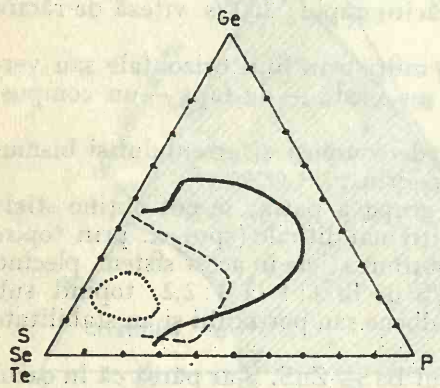


Fig. III.96. Domeniul de formare a sticlei în sistemele: Ge—P—S (——), Ge—P—Se (— — —)și Ge—P—Te (. . . . .).

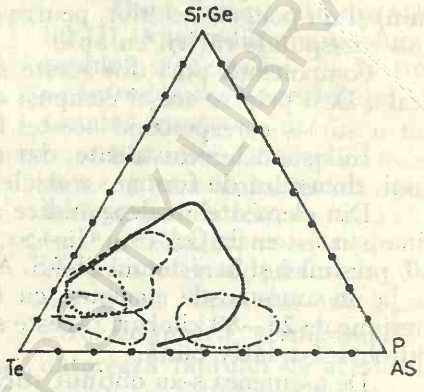


Fig. III.97. Domeniul de formare a sticlei în sistemele: Si—As—Te (—), Ge—As—Te (—.—.—), Si—P—Te (— — —) și Ge—P—Te (.....).

În figura III.96 este prezentat domeniul de formare a sticlei în sistemul Ge—P—S, Ge—P—Se și Ge—P—Te iar în figura III.97 domeniul de formare a sticlei în sistemul Si—As—Te, Ge—As—Te, Si—P—Te și Ge—P—Te.

Din observarea celor două figuri se desprind următoarele două reguli:

1. Creșterea conținutului în element calcogenidic bivalent (care face punte) favorizează formarea sticlelor, cărora le sînt atribuite structuri tridimensionale. Formarea acestor structuri este sugerată și de temperaturile relativ înalte (pînă la 500°C) de înmuiere.

2. Domeniul de formare a sticlei se micșorează pe măsura creșterii masei atomilor în ordinea Si, Ge și S, Se, Te.

Faptul că sticlele ternare calcogenidice se obțin ușor prin răcirea topiturii, pledează pentru conservarea structurii topiturii în sticla răcită.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

I. SISTEME OXIDICE (INCLUSIV SILICAȚI)

1. R. Abramovici, *Materii prime ceramice*, Institutul Politehnic „Traian Vuia" Timișoara (1974).
2. Y. M. Agamawi, J. White, „Trans Brit. Ceram. Soc.", **51** 312 (1951—52).
3. D. L. Ageeva, L. V. Svedov, *Diagrammî sostoiania nemetallicеskih sistem*, Moskva (1974), vol. 9.
4. S. Akimoto, E. Komada, I. Kushiro., „Techn. Rep. Inst. Solid. State Phys. Univ. Tokyo", ser. A, Nr. 212 (1966).
5. W. C. Allen, R. B. Snow, „J. Am. Ceram. Soc.", **38**, 264 (1955).
6. W. C. Allen, J. A. Ceram. Soc.", **49**, 257 (1966).
7. A. M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbe, R. C. Doman, „J. Am. Ceram. Soc." **45**, 6, 264 (1962).
8. O. Andersen, „Am. J. Sci.", (4), **39**, 440 (1915).
9. J. D. Ans, J. Löffler, „Zs. anorgan., allegem. Chem.", **191**, 1, 1 (1930).
10. S. Aramaki, R. Roy, „J.Am. Ceram. Soc.", **45**, 229 (1962).
11. J. F. Argyle, F. A. Hummel, „Glass Industry, **46** 12, 710 (1965).
12. V. I. Arharov, D. K. Bulicev, „Fizika metallov i metallovedenie" 6, **6**, 1027 (1958).
13. R. L. Barrett, W. J. McCaughey, „Am. Mineral,", **27**, 687 (1942).
14. T. F. Narth, „Norsk Geol, Tidsskr", **177—190** (1938).
15. C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, „Inorg. Nucl. Chem. 2", **2**, 397 (1966).
16. D. Becherescu, V. Chiriac, I. Drăgoi, I. Menessy și Ft. Winter, *Structura și formarea fazelor spinelice în: Fundamente în știința silicaților*, București, 121 (1983).
17. D. Becherescu, I. Menessy, „F. Winter, F. Marx, R. Cipau, „Keramische Zeitschrift", **21**, 738 (1969).
18. D. Becherescu, I. Menessy, F. Winter, Gh. Vinge, C. Bugarschi, S. Simon, „Materiale de construcții", **11**, 101 (1981).
19. D. Becherescu, F. Winter, I. Menessy, „Materiale de construcții", 30—37 (1972).
20. R. A. Beliaev, *Okisi berillia*, „Gosatomizdat" (1962).
21. L. Belon, R. Forestier., „Compt. rend.", **258**, groupe 8, nr. 17, 4282 (1964).
22. A. S. Berejnoi, *Mnogokomponentnîe sistemî okislov*, Izd. „Naukova dumka" Kiev (1970).
23. A. G. Betechtin, *Lehrbuch der speziellen Mineralogie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1964).
24. D. J. M. Bevan, J. Kords, „Inorg. Nucl. Chem., **26**, 9, 1509 (1964).
25. J. Biscoe, B. E. Warren, „J. Am. Ceram. Soc.", **21**, 8, 287 (1938).
26. I. A. Bondar, „Proc. Seventh, Conference on Silicate Industry Budapest", **327** (1965).
27. I. A. Bondar, N. V. Vinogradova, „IAN SSSR ser. Him", **5**, 785 (1964).
28. O. K. Botvinkin, T. N. Popova, Trudî 2-go sevești. po exper. mineralogii, Moskva, p. 87 (1937).
29. N.L. Bowen, „Am. J. Sci.", **164** (1915).
30. N.L. Bowen, O. Anderson, „Am. J. Sci", 488 (1914).
31. N.L. Bowen, J. Greig, „J. Am. Ceram. Soc.", **7**, 238 (1924).
32. N. L. Bowen, J. F. Schairer., „Am. J. Sci", (5), 18, 107, 365 (1929).
33. N. L. Bowen, J. F. Schairer, Am. J. Sci., **24**, 341—362 (1932).
34. N. L. Bowen, J. F. Schairer, „Am. J. Sci., (5), 29, 163 (1935).
35. N. L. Bowen, J. F. Schairer, „Am. J. Sci", (5), 29, 164 (1935).
36. N. L. Bowen, J. F. Schairer, H. W. Willems, „Am. J. Sci", (5), 20, 120, 405 (1930).
37. N. L. Bowen, J. F. Schairer, H. W. Willems, „Am. J. Sci.", (5), 20, 435 (1930).
38. N. L. Bowen, J. F. Schairer, E. Posnjak, „Am. J. Sci., 204—381 (1933).
39. F. R. Boyd, J. L. England, „Carnegie Inst. Washington, Year Book", **64**, 117, 1964—1965.
40. V. A. Bron, J. A. Stepanov, V. A. Perepeliţin, A. I. Sedîh, „IAN SSSR, Neorg. mat.", **8**, 11, 146—151 (1972).
41. F. Brown, Jr., P. Duwez, „J. Am. Ceram. Soc.", **37**, 3, 132 (1954).
42. P. P. Budnikov, V. I. Kuşakovskii, V. S. Belevanţev, „DAN SSSR", **165**, 5, 1075 (1965).
43. P. P. Budnikov, A. A. Litvakovskii, „DAN SSSR", **106**, 268 (1956).
44. P. P. Budnikov, S. G. Tresviatskii, R. I. Baikova, „DAN SSSR", **99**, 761 (1954).
45. E. N. Bunting, „Research Nat. Bur. Standards", **134** (1930); „Am. J. Ceram. Soc", **8** (1930).

46. D. Caplan, M. J. Fraser, A.A. Burr, în: ,,Ductile chromium and its alloys. Proc. Conference Held at the 1955 Metal Congress and Exposition of the Americ. Soc. for. Metals, Publ. Amer. Soc. of Metals Park", **196** (1957).
47. P. T. Carter, M. Ibrahim., ,,J. Soc. Glass Technol", **36**, 144 (1952).
48. S. Cedighian, *Ferite*, Ed. Tehnică, București (1966).
49. L. S. Darker, P. W. Gurry., ,,Am. J. Soc.", **68**, 5, 798 (1946)
50. J.S. Mc. Dowell, ,,Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng.", **7** (1917).
51. P. Duwez, F. Odell, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **33**, 9, 280 (1950).
52. P. Duwez, F. Odell, H. Brown, Jr., ,,J. Am. Ceram. Soc.", **35**, 5, 107—9 (1952)
53. W. Eitel, Silicate Science, Vol. III, Academic Press, New York, London (1965).
54. ibid. [53], p. 506.
55. ibid. [53], p. 508.
56. ibid. [53], p. 509.
57. P. Escola, ,,Am.J. Sci", (5), 4, 23, 331 (1922).
58. P. Escola, ,,Am. J. Sci.", (5), 4, 23, 336—345 (1922).
59. P. Escola, ,,Am. J. Sci.", (5), 4, 23, 353 (1922).
60. T. Faust, A. P. Beck, ,,Am. Ceram. Soc.", **21**, 9, 320 (1938).
61. K, N. Fenner, ,,Klasiceskie rabotî po fiziko-himiia silikatov ONTI", Leningrad, 125 (1937).
62. W. A. Fischer, A. Hoffmann, ,,Arch. Eisenhüttenw", **27**, 5, 344 (1956).
63. W. Fix., H. Heymann, R. Heinke, J. Am. Ceram. Soc., **52**, 6, 346 (1969).
64. O. W. Flörke, ,,Silic. Ind. 26", 415—417 (1961).
65. M. Foëx, J. P. Traverse, ,,Rev. Intern. haut. temper. et refract.", **3**, 4, 429 (1966).
66. W. F. Ford, W. J. Rees, ,,Trans. Brit. Ceram. Soc.", **57**, 5, 237 (1958).
67. W. F. Ford, J. White, ,,Trans. Brit. Ceram. Soc.", **48**, 423 (1949).
68. F. I. Galahov, ,,IAN SSSR, OHN", **1035** (1957).
69. F. I. Galahov, ,,IAN SSSR, OHN", **5**, 575 (1959).
70. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **17**, 283 (1936).
71. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **18**, 5, 585, 589 (1937).
72. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **23**, 8, 279 (1939).
73. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **23**, 8, 281 (1939).
74. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **31**, 5, 255 (1943).
75. R. F. Geller, E. N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **31**, 261 (1943).
76. R.F. Geller, A.S. Creamer, E.N. Bunting, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", 237—244 (1934).
77. R.F. Geller, P. J. Yavorski, B.I. Steierman, A.S. Creamer, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **36**, 3, 289 (1946).
78. R. F. Geller, P. J. Yavorski, B. L. Steierman and A.S. Creamer, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **36**, 3, 298 (1946).
79. G. Gelsdorf H. Müller-Hesse, H.E. Schwiete, ,,Arch. Eisenhüttenw.", **29**, 513 (1958).
80. P. J. Gielisse, W.R. Foster, ,,Quart. Progr. Rept., 931—8. The Ohio State Uhiv. Res. Foundation", p. 7, oct. (1961).
81. F. P. Glasser, ,,Am. J. Sci.", **256**, 398—412 (1958).
82. F. P. Glasser, E. F. Osborn, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **41**, 9, 362 (1958).
83. I. B. Goodenough, ,,Bull. Soc. Chim. France", **4**, 1200 (1965).
84. I. R. Goldsmith, ,,Journ. Geol.", **56**, 437 (1948).
85. R. W. Goranso, F. C. Kracek, ,,J. Phys. Chem., **36**, 3, 913 (1932).
86. Y. Goto, T. Kitamura, J. Japan. Soc. Powder and Metallurgy, **9**, 3, 109 (1962).
87. J. W. Greig, ,,Am. J. Sci.", **5**, 13, 133—154 (1927).
88. ibid. [87], p. 19—27.
89. J. W. Greig, T. F. Barth, ,,Am. J. Sci.", **9** (1938).
90. W. C. Hahn, A. Muan, ,,Am. J. Sci.", **256**, 1, 66 (1960).
91. M. Hansen, K. Anderco, *Strukturî dvoinih fplavov*, Metalurgidzat, Moskva, vol. I, 579 (1962).
92. B. W. Haskell, R. C. De Vries, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **47** (1964).
93. J. F. Hays, ,,Carnegie, Inst. Washington, Year Book", **65**, 234 (1965—1966).
94. J. F. Hays, ,,Am. J. Mineralogist", **51**, 9—10, 1524 (1966).
95. W. L. Hill, G. T. Faust, D. S. Reynolds, Am. J. Sci.", **242**, 470 (1944).
96. W. L. Hill, G. T. Faust and D.S. Reynolds, ,,Am. J. Sci.", **242**, 473 (1944).
97. W. Hinz, *Silicate*, Veb Verlag für Bauwesen, Berlin.
98. B. G. Hyde, D. J. M. Bevan, L. Eyring, în: *Rare earth research II*, Oxford, 1963.
99. K. Hytönen, J. F. Schairer, ,,Carnegie Inst. Washington, Year Book", **60**, 126 (1961).
100. V. Ianovici, V. Stiopol, E. Constantinescu, *Mineralogie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1979).
101. ibid [100] p. 602
102. ibid [101] p. 606.
103. R. K. Iler, *Himiia kremnezema*, Izd. Mir, Moskva (1982).
104. T. S. Jones, Sh. Kimura, A. Muan, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **50**, 3, 137 (1967).
105. M. L. Keith, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **37**, 10, 491 (1954).

106. C. Klingsberg, R. Roy, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **43**, 12, 620 (1960).
107. C. Klingsberg, R. Roy, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **43**, 12, 623 (1960).
108. F. C. Kracek, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **61**, 2159 (1939).
109. F. C. Kracek, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **61**, 2863 (1939).
110. F. C. Kracek, ,,J. Am. Chem. Soc.", **61**, 2870 (1939).
111. F. C. Kracek, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **61**, 2871 (1939).
112. F. C. Kracek, ,,J. Am. Chem., Soc.", **61**, 2874 (1939).
113. F. C. Kracek, ,,J. Am. Chem. Soc.", **61**, 1440 (1930).
114. C. J. Kracek, ,,Phys. Chem.", **34**, 1583, 2645 (1930).
115. F. C. Kracek, ,,J. Phys. Chem.", **36**, 2538 (1932).
116. F. C. Kracek, N. L. Bowen, G.W. Morey, ,,J. Phys.-Chem.", **1188** (1937).
117. K. A. Krakau, E. I. Muhin, M. S. Henrih, ,,DAN SSSR", **14**, 284 (1937).
118. F. A. Kröger, *Himiia nesoversennîh kristallov*, Izd. Mir, Moskva (1969).
119. B. Kubota, ,,J. Am. Ceram. Soc., **44**, 5, 247 (1961).
120. F. A. Kuznețov, T. N. Rezuhina, ,,J. Fiz. Him.", **36**, 6, 1364 (1962).
121. W. Kwestroo, ,,J. Inorg. Nucl. Chem.", **9**, 65 (1959).
122. F. M. Lea, T. W. Parker, „Phil. Trans. Roy, Soc., London, Ser. A", **234**, 731, 1—41 (1934).
123. A. M. Lejus, ,,Rev. Haut. Temper. et Refract.", **1**, 1, 53 (1964).
124. M. Levin, C. W. Cleek, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **41**, 5, 177 (1958).
125. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, Columbus, Ohio (1964).
126. D. H. Lindsley, F. R. Boyd, ,,Trans. Am. Geophys. Union", **46**, 1, 181 (1965).
127. F. Massazza, ,,Chim. Ind. (Milan)", **41** 114 (1959).
128. F. Massazza, E. Sirchia, ,,Chim. Ind. (Milan)," **40**, 476 (1958).
129. K. Matsumoto, T. Sawamoto, S. Koide, ,,Asahi Garasu Kenkyu Hokoku", **4**, 2, 8 (1954).
130. C. Gh. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Academiei R.S.R., București (1975).
131. M. Mehmel, ,,Glas-Email-Keramo-Techn.", **337** (1959).
132. I. Menessy, F. Winter, V. Chiriac, D. Becherescu, ,,Materiale de construcții", **9**, 208 (1979).
133. I. Menessy, F. Winter, V. Chiriac, I. Lazău, D. Becherescu, ,,Materiale de construcții", 00, 000 (1980).
134. I. Menessy, F. Winter, F. Marx, V. Chiriac, D. Becherescu, ,,Uber die spinellbilung im system, $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$, Universitatea Timișoara, Serie Chimie", **3**, (1983)
135. V. I. Mihеev, E. P. Saldau, *Rentgenometriceskii opredeliteli mineralov*, Izd. Nedra, Leningrad (1965).
136. L. I. Mirkin, Spravocinic po rentgenostrukturnomu, analizu polikristallov, Izd. Fiz.-mat. lit, Moskva (1961).
137. G. Morey, N. Bowen, ,,J. Soc. Glass Techn.", **9**, 226 (1925).
138. G. W. Morey, ,,J. Soc. Glass Tech.", **35**, 270 (1951).
139. G. W. Morey, H. E. Merwin, ,,J. Am. Chem. Soc.", **58**, 2252 (1936).
140. A. R. Morgan, F. A. Hummel, ,,J. Am. Ceram. Soc.", 32, 8, 255 (1949).
141. A. Muan, ,,Am. J. Sci.", **256**, 420 (1958).
142. A. Muan, ,,Trans. Am. Inst. Mining Met. Engng", **203**, 965—967 (1955).
143. A. Muan, ,,Am. J. Sci.", **256**, 6, 413 (1958).
144. H. F. McMurdie, ,,H. Insley J. Research Natl. Bur Standards", **16**, 5, 471 (1936).
145. Naray-Szabo, *Kristálykémia*, Académiai Kiadó, Budapest (1965).
146. C. D. Nenițescu, *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1972)
147. ibid [146], p. 765.
148. T. F. Newkirk, R. D. Thwaite, ,,J. Research Nat. Bur. Standards", **61**, 4, 241 (1958).
149. I. I. Olșanskii, ,,DAN SSSR", **76**, 1, 93 (1951).
150. E. F. Osborn A. Muan, ,,Phase Equilibrium Diagrams of oxide Systems American Ceramic Society and Edward Orton, ,,Jr. Ceramic Foundation," plate 2 (1960).
151. ibid [150], plate 3
152. ibid [151], plate 4
153. ibid [151], plate 7
154. ibid [151], plate 8
155. ibid [151], plate 9
156. ibid [151], plate 10
157. E. F. Osborn, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **36**, 5, 147 (1953).
158. E. F. Osborn, J. F. Schairer, „Am. J. Sci.", 724—746 (1941).
159. B. B. Phillips, A. Muan, J. Am. Ceram. Soc.", **41**, 445 (1958).
160 V. Philips, A. Muan, Am. J. Ceram. Soc.", **42**, 9, 414 (1959).
161. B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **46**, 12, 579 (1963).

162. B. Phillips, S. Somiya, A. Muan, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **44**, 167 (1961).
163. P. D. S. St. Pierre, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **39**, 4, 148 (1956).
164. I. H. Polejaev, V. G. Giuhlanțev: ,,IAN SSSR, Neorg, Mat, 1", **11**, 1990 (1965).
165. V. Porter, R. Roy, Bull. Am. Ceram. Soc., **43**, 263 (1964).
166. G. Purt, ,,Radex Rundschau 1960", No, 4, 201.
167. G. A. Rankin, F. E. Wright, ,,Am. J. Sci.," **11** (1915).
168. C. N. R. Rao, *Solid State Chemistry*, Marcel Dekker, INC, New York (1974).
169. ibid [168], p. 592.
170. C. R. N. Rao, *Modern Aspects of Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, London (1970).
171. D. E. Rase, R. Roy, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **38**, 11, 393 (1955).
172. P. V. Riboud, A. Muan, ,,J. Am. Ceram. Soc.," **46**, 1, 33 (1963)
173. P. Robinson, E. R. McCartney, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **47**, 11, 587 (1964).
174. R. Roy, *The physics and chemistry of ceramics*; New York — London, **69** (1963).
175. A. P. Rollet, ,,Comp. rend.", **200** (1935); ibid. 202, 1964 (1936).
176. T. V. Rode: *Kislorodnîe soedinenia hroma i hromovîe catalizatorî*, Izd. AN SSSR, Moskva (1962).
177. R. Roy D. M. Roy, E. F. Osborn, ,,J. Am. Ceram. Soc.," **33**, 7, 283 (1950).
178. R. Roy, W. B. White, ,,Contribution Nr. 63—1, College of Mineral Industries the Pennsylvania State Uhiversity", 235 (1963).
179. R. Roy, E. F. Osborn, ,,J. Am. Chem. Soc.", **71**, 6, 2086 (1949).
180. G. V. Samsonovm, *Fiziko-himiceskie svoistva okislov*, Izd. Metallurgia Moskva (1969).
181. I. F. Sarver, F. A. Hummel, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **43**, 336 (1960).
182. B. S. R. Sastry, F. A. Hummel, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **42**, 5, 218 (1959).
183. J. F. Schairer, N. L. Bowen., Trans. Am. Geaphys. Union", 326 (1935).
184. J. F. Schairer, N. L. Bowen, ,,Am. J. Sci.", **293** (1938).
185. J. F. Schairer, N. L. Bowen, ,,Bull. Soc., Finlande", **20**, 74 (1947).
186. J. F. Schairer, N. I. Bowen, ,,Am. J. Sci.", **253**, 12, 723 (1955).
187. J. F. Schairer, I. Kushiro, ,,Ann. Rept. Direc. Geophys. Lab Carng. Inst. Wash., Year Book, **64**, 100 (1965).
188. J. F. Schairer, H. S. Yoder, ,,Am. J. Sci.", 258. A. Bradley, vol. 273 (1960).
189. H. Schenck, W. Pfaff, ,, Arch. Eisenhüttenw.", **32**, 741 (1961).
190. H. Schmalzried, ,,Zs. phys. Chem. N. F.,", **28**, 3—4, 203 (1961).
191. W. Schreyer, ,,Neues Jahrbuch Mineral, Abh.", **102**, 1, 39 (1964).
192. W. Schreyer, ,,Neues Jahrbuch Mineral., Abh.", **105**, 3, 211 (1966).
193. W. Schreyer, J. F. Schairer, ,,Zs. Kristallogr., **116**, 1—2, 60 (1961).
194. W. Schreyer, J. F. Schairer, ,,J. Petrologie", **2**, 3, 324 (1961).
195. W. Schreyer, J. F. Schairer, ,,Am. Mineralogist, **47**, nr. 1—2, 90 (1962).
196. W. Schreyer, F. Seifert, ,,Am. J. Sci.", 267, A. Schairer, vol. 407 (1969).
197. W. Schreyer, H. S. Yoder, ,,Neues Jahrbuch Mineral, Abh.," **101**, 3, 271 (1964).
198. E. R. Segnit, ,,Am. J. Sci.", **251**, 8, 590 (1953).
199. E. R. Segnit, ,,Mineral Mag.", **31**, 257 (1966).
200. E. R. Segnit, A. E. Holland., ,,J. Am. Ceram. Soc.", **48**, 8, 409 (1965).
201. E. C. Shears, W. A. Archibald, ,,Iron and Steel", **27**, 26 1954).
202. H. A. Sheybany, ,,Verres et Refract.", **2**, 368 (1948).
203. V. F. Smacinaia, Izv, viss, uciebn, zav. Cern. met.", **11**, 191 (1962)
204. V. F. Smacinaia, ,,Zap., Len. gorn. inst.", **42**, 3, 41 (1963).
205. J. V. Smith, Intern, Geol. Congr., 21 st., Copenhagen, 190 (1960), in Rept. Session, Norden.
206. R..B. Snow, ,,J. Am. Ceram. Soc., **26**, 1, 15 (1943).
207. S. Solacolu, ,,Zement-Kalk-Gips", **125** (1958).
208. S. Solacolu, ,,Berichte", Deutsche Keramische Gesel, **266** (1960).
209. S. Solacolu, F. Paul, *Chimia fizică a solidelor silicatice și oxidice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca (1984).
210. R. B. Sosman, ,,Bull. Am. Ceram. Soc.", **43**, 3, 213 (1964).
211. D. Stookey, ,,Glastechn. Ber", IV, 1 (1959).
212. P. E. Stone, E. P. Egan, Jr., J. R. Lehr, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **39**, 3, 96 (1956)
213. M. A. Swaize, „Am. J. Sci.", **44**, 1—30, 64—94 (1946).
214. P. E. Stone, E. P. Egan, Jr. J. R. Lehr, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **39**, 3, 92 (1956).
215. E P. Tatievskaia, G. I. Giufarov, V. K. Antonov, ,,IAN SSSR OTN", **3**, 371 (1948).
216. H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, London, New York, Acad. Press, 69 (1964).
217. I. Teoreanu, N. Ciocea, ,,Tehnologia produselor ceramice și refractare", vol. II, Ed. Tehnică, București (1985).
218. E. Thilo, J. Jander, H. Seemann, ,,Zs. anorgan. allgem. Chem.", **279**, 1—2, 2 (1955).
219. C. E. Tilley, „Mineralogy u Petrog. Mitr.", **411—416** (1933).
220. G. Tilloca, M. Perez y Jorba, ,,Rev. Haut. Temper. et Refract.", **1**, 4, 331 (1964).

221. N. A. Toropov, V. P. Barzakovschii, V. V. Lapin, N. N. Kurțeva, *Diagrammî sostoiania silikatnîh sistem*, Leningrad, Izd. Nauka, vol. I (1969).
222. N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, I. A. Bondar, I. P. Udalov, *Diagrammî sostoiania silikatnîh sistem*, Izd. Nauka Leningrad, vol. II (1970).
223. N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, V. V. Lapin, N. N. Kurțeva, A. I. Boikova, *Diagrammî sostoiania silikatnîh sistem*, Izd. Nauka Leningrad, Vol. III (1972).
224. N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, *Vîsokotemperaturnaia himiia silikatnîh i drughih okisnîh sistem*, Izd. AN SSSR, Moskva, Leningrad (1963).
225. N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. I. Galahov, H. S. Nicogosian, N. V. Vinogradova, ,,IAN SSSR", ser. Him. 7, 1158 (1964).
226. N. A. Toropov, H. F. Fedorov, „J. neorg. him.", **9**, 8, 1939 (1964).
227. N. A. Toropov, F. I. Galahov, ,,DAN SSSR", **2**, 245 (1953).
228. N. A. Toropov, F. I. Galahov, ,,DAN SSSR, **1**, 8 (1958).
229. N. A. Toropov, F. I. Galahov, I. A. Bondar, ,,DAN SSSR", **89**, 1, 89 (1953).
230. N. A. Toropov, F. I. Galahov, I. A. Bondar, ,,IAN SSSR OHN", **1**, 3 (1955).
231. N. A. Toropov, F. I. Galahov, I.A. Bondar, ,,IAN SSSR OHN", **6**, 642 (1956).
232. N.A. Toropov, T. I. Kiseleva, ,,J. neorg. him.", **6**, 10, 2353 (196 1).
233. E. T. Turkdogan W. R. Maddocks, „J. IRON. STEEL Inst.", **172**, 6 (1952).
234. E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks, ,,J. Iron. and Steel Inst.", **172**, 9 (1952).
235. E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks, ,,J. Iron and Steel Inst.", **172**, 10 (1952).
236. E.T. Turkdogan, W. R. Maddocks, ,,J. Iron. and Steel Inst.", **172**, 13 (1952).
237. E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks, ,,J. Iron and Steel Inst.", **172**, 14 (1952).
238. O. F. Tuttle, J. V. Smith, ,,Am. J. Sci.", **256**, 573 (1958).
239. O. F. Tuttle, J. V. Smith, ,,Am. J. Sci.", **256**, 581 (1958).
240. A. G. Vlasov, V. A. Florinschiaia, *Infrakrasnîe spektrî neorganiceskih stekol i kristallov*, Izd. Himia Leningrad (1972).
241. R. C. De Vries, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **47**, 230 (1964).
242. R. C. De Vries, E. F. Osborn, ,,J. Am Ceram. Soc.", **40**, 1, 9 (1957).
243. R. C. De Vries, E. F. Osborn, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **40**, 1, 10 (1957).
244. R. C. De Vries, R. Roy, F. E. Osborii, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **38**, 5, 161 (1955).
245. P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **49**, 4, 180 (1966).
246. I. Warshaw, M. L. Keith, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **37**, 161 (1954).
247. H. Wartenberg, E. Prophet, ,,Zs. anorg. allgem. Chem.", **208**, 4, 369 (1932).
248. J. H. Welch, W. Gutt, ,,J. Chem. Soc.", **347**, 1442 (1961).
249. W. B. White, F. Dachille, R. Roy, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **4**, 4, 174 (1961).
250. K. Th. Wilke, ,,Kristallzüchtung VEB Deutscher Veslag der Wisserchaffter Berlin", **426**, (1973).
251. A. N. Winchell, H. Winchell, *Opticeskaia mineraloghia*, Izd. Inostrî. lit., Moskva (1953).
252. A. N. Winchell, H. Winchell, *Opticeskie svoistva iskusstvennîh mineralov*, Izd. Mir, Moskva (1967).
253. F. Winter, I. Menessy, V. Chiriac, D. Becherescu, ,,Materiale de construcții, **11**, 213 (1981).
254. F. Winter, I. Menessy, V. Chiriac, E. Ivan, D. Becherescu, ,,Buletinul Științific și Tehnic al Institutului Politehnic ,,Traian Vuia " Timișoara, Seria Chimie", **27**, (41), 5 (1982).
255. J. Woiciechowsca, J. Berak, ,,Trzebiatowski, Roczniki, Chem.", **30**, 751 (1966).
256. S. Wisnyi, ,,Diss, Abstr.", **2493** (1955).
257. H. S. Yoder, ,,J. Geol.", **60**, 4, 364 (1952).
258. H.S. Yoder, Carnegie Inst. Washington, Year BOOK, 66m 471 (1966—1967)
259. B. Yoshiki, Sh. Koide, M. Waki, ,,Rep. Res. Lab. Asahi, Glass Co", **3** 1, 137 (1953).

II. COMPUȘI NEOXIDICI REFRACTARI

1. F. Benesovsky, E. Rudy, ,,Planseeber. Pulvermet.", **8** (1960), p. 66.
2. D. Bloom, N. Grant, ,,Trans. AIME", **188** (1951), p. 41.
3. A. S. Bolgar, V. F. Litvinenko, *Termodinamiceskie svoistva nitridov*, Izd. Naukovo Dumka, Kiev, 1980.
4. H. Cadoff, P. Nielsen, ,,Nature", **59** (1953), p. 248.
5. W. Chubb, W. M. Phillips, ,,Trans. Am. Soc. Metals", **53** (1961), p. 465.
6. D. R. Deardorff, R. E. Siemens, P. A. Romans, ,,J. Less—Common Metals, **18** (1959). Nr. 1 p. 11.
7. R. Domagala, D. McPherson, M. Hansen, ,,J. Metals", **8** (1956), p. 98.
8. F. E. Ellinger, ,,Trans. Am. Soc. Metals", **31** (1943), p. 89.
9. R. P. Elliott S. Komjathy, *Columbium Symposium Met. Soc. Conf.*, vol. 10. Intersci. Publ. N.Y. 1961, p. 367.
10. P. Elliott, ,,Trans. Am. Soc. Metals", **53** (1961), p. 13.
11. R. P. Elliott, *Struktury dvoinyh splavov*, Izd. Metallurghia, Moskva, 1970.
12. G. Hägg, ,,Z. Phys. Chem.", **7** (1930), p. 339.
13. B. W. Howlett, ,,J. Inst. Metals", **88** (1959), Nr. 2, p. 91.

14. P. Kieffer, F. Benesovsky, *Tverdîe materiali*, Izd. Akad. Nauk. URSS, 1968, p. 218.
15. R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Nowotny, ,,Z. Metallkunde", **44** (1953), Nr. 1—2, p. 242.
16. I. Kocerjinskii, O. Kulik, E. Shiskin, ,,D.A.N. SSSR", **209** (1973) Nr. 6, p. 1347.
17. I. A. Kocerjinskii, O. G. Kulik, E. A. Shiskin, ,,D.AN. SSSR", 212 (1973), Nr. 3, p. 642.
18. I. I. Kosolapova, *Carbides*, Plenum-Press, New York — London 1971.
19. T. Lundström, ,,Arkiv. Kemi", **30** (1968), p. 115.
20. H. Nowotny, ,,Monatsh. Chem", **85** (1954), p. 255.
21. H. Nowotny ș.a., ,,Monatash. Chem." **85** (1954), p. 259.
22. H. Nowotny, H. Braun, F. Benesovsky, ,,Radex-Rundschau" (1961), Nr. 6, p. 367.
23. A. Palty, H. Margolin, I. Nielsen, ,,Trans. Amer. Soc. Metals", **46** (1954) p. 312.
24. K. P. Portnoi, V. M. Romașov: ,,Poroshkovaia Met.", **1972**, Nr. 5, p. 48.
25. G. V. Samsonov, *Vysokotemperaturnye karbidy*, Izd. Naukovo Dumka Kiev (1981).
26. G. V. Samsonov, T. L. Serabriakova, V. A. Neronov, *Boridy* Atomizdat, Moskva, 1975.
27. G. V. Samsonov, *Nitridy*, Izd. Naukovo Dumka, Kiev (1969).
28. G. V. Samsonov, L. A. Dvorina, B. M. Rud, Silicidy. Izd. Metallurghia, Moskva (1979).
29. G. V. Samsonov, *Nemetaliceskie Nitridy*, Izd. Metallurghia, Moskva (1969).
30. G. V. Samsonov, Tugoplavkie boridy i silicidy, Izd. Naukovo Dumka, Kiev (1977).
31. G. V. Samsonov, *Silicidy i ih ispolsovanie v thenike*, Izd. A.N. USSR Kiev (1959), p. 204.
32. R.V. Sara, ,,J. Am. Ceram. Soc.", **48** (1956), Nr. 6, p. 243.
33. N. Schönberg, ,,Acta Chem. Scand.", **8** (1954), p. 199.
34. A.U. Seybolt, ,,Trans. ASM", **52** (1960), Nr. 2, p. 971.
35. K. E. Spear, P. W. Gilles, *High-temperature Sci*, (1969), vol. I, p. 89.
36. E. K. Stroms, R. J. McNeal, ,,J. Phys. Chem.", **66** (1962), p. 1401.
37. N.V. Svecinikov, I. A. Kocerjinskii, L. M. Iunko, ,,D.A.N. SSSR", 182 (1968), p. 1313.
38. V. N. Svecinikov, ,,D.A.N. SSSR.", **193** (1970) Nr. 2, p. 393.
39. L. Tot, *Karbidy i nitridy perehodnyh metallov*, Izd. Mir. Moskva (1974).
40. R. F. Voitovic, *Okislenie karbidov i nitridov*, Izd. Naukovo Dumka, Kiev (1981).
41. B. K. Voronov, D.D. Dutkin, I.N. Kiriuhin, ,,Izv. A.N. SSSR., Neorg. Mater.", **4** (1968), Nr. 1, p. 58.
42. N.N. Zhuravlev ș.a., *Borul. Compușii și aliajele lui*, Izd. Akad. Nauk. Ukr. SSR., Kiev (1960).
43. * * * *Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik, Metallwerk Plansee AG*, Reutte/Tirol. 1962.
44. * * * ,,Nucleonics", **22** (1964), p. 64.
45. * * * ,,*Karbid kremnia*, Izd. Naukovo Dumka, Kiev, 1966.

III. CHIMIA STICLELOR ANORGANICE

1. P. Baltă, E. Baltă, *Introducere în chimia fizică a stării vitroase*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1971.
2. P. Baltă, *Tehnologia sticlei*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966.
3. P. L. Baynton, H. Rawson, J. E. Stanworth, ,,J. Electrochem. Soc.", **104**, 237 (1957).
4. P. Beyersdorfer, *Glashüttenkunde*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
5. O. K. Botwinkin, M. V. Ohotin, *Vvedenie v fiziko — himi silikatov*, Moskva, 1937.
6. S. M. Brekhovskich, ,,Glastechn. Ber.", **32**, 437 (1959).
7. W. K. Counts, R. Roy, E. F. Osborn, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **36**, 12—17 (1953).
8. R. K. Datta, D. M. Roy, S.P. Faile, O.F. Futtle, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **47**, 153 (1964).
9. A. Dietzel, H.J. Poegel, ,,Proc. 3 rd. Internat. Congress on Glass, Venice" 1953, p. 219 — 243.
10. A. Dietzel, H. Wichers, ,,Glastechn. Ber.", **29**, 1 (1956).
11. L. Dubrul, *Le verre*, vol. II, Paris, 1958.
12. W. Eitel, *Silicate Science*, vol. II, New York — London. Academic Press, 1965.
13. C. A. Elyard, P. L. Baynton, H. Rawson, ,,Glastechn. Ber.", 32K. V. 36—43.
14. K. S. Evstropiev, N. A. Toropov, *Himia kremnia i fiziceskaia himiia silikatov*, Moskva, Gosud. izd. lit. po stroit. materialam, 1950.
15. F. Fajans, S. W. Barber, ,,J. Amer. Chem. Soc.", **74**, 2761 (1952).
16. J. Goubeau, H. Keller, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie", 272, 303 (1953).
17. K. Grjotheim, J. Krogh-Moe, ,,Naturwissenschaften", **41**, 526 (1954).
18. I. Haiduc, *Introducere în chimia compușilor anorganice*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1960, p. 120.
19. M.S.R. Heynes, H. Rawson, ,,J. Soc. Glass. Technol.", **41**, 347—349 T (1957).
20. M. Imaoka, S. Mizusawa, ,,J. Ceram. Assn. Japan", **61**, 13—14 (1953).
21. M. Imaoka, *Advances in Glass Technology*, Part. I, New York 1962.
22. J. Jeeveratnam, F. P. Glasser, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **44**, 563 (1961).
23. L. F. Jurkov, ,,Steklo i Keramika", **20**, 7, 8 (1963).
24. Kazuo Ooka, Toru Kishi, ,,J. Ceram. Assoc. Japan", **76** (1), (1968).
25. I.I. Kitaigorodski ș.a., *Spravocinik po proizvodstvu stekla*, Gosud. Izd. lit. po stroit. arhit. i stroit. mat., Moskva, 1963.
26. I.I. Kitaigorodski, *Tehnologia stekla*, Gosud. Izd. lit. po stroit. arhit. i stroit. mat., Moskva (1963).

27. B.T. Kolomiets, V. P. Shilo, ,,Steklo i Keramika", **20**, 8, 10—12 (1963).
28. E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, ,,Z. Electrochemie", **57**, 282 (1953).
29. H. Krebs, ,,Z. Naturforsch.", **12b**, 795 (1957).
30. H. Krebs, ,,Angew. Chem.", **78**, 11, 584 (1966).
31. L. A. Kristiansen, J. Krogh-Moe, ,,Phys. Chem. Glasses", **9**, 3, 96 (1968).
32. J. Krogh-Moe, ,,Glastechn. Ber.", **32**, K, VI (1959).
33. C. R. Kurkjian, R. W. Douglas, ,,Phys Chem. Glasses", **1**, 19 (1960).
34. J. D. Mackenzie, *Modern Aspects of the Vitreous State*, London, Butterworth, 1960.
35. L. Ia. Mazelev, *Boratnîe Stekla*, Izd. Akademii Nauk R.S.S.R., Minsk, 1958.
36. H. Moore, P.W. Mg Millan, ,,J. Soc. Glass Technol.", **40**, 97 (1956).
37. G. W. Moray, N. L. Bowen, ,,J. Soc. Glass. Technol.", **9**, 226 (1925).
38. C.N.R. Rao *Modern Aspects of Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York — London, 1970.
39. H. Rawson, *Inorganic Glass-forming System*, London — New York, Academic Press, 1967.
40. H. Richter, G. Breitling, F. Herre, ,,Naturwissenschaften", **40**, 482 (1953).
41. D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **33**, 85—90 (1950).
42. J. H. Salmang, *Die Glasfabrikation*, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
43. H. Scholze, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Friedr. Vieweg und Sohn Braunschweig, 1965.
44. V.N. Sigaev, I.I. Yamzin, ,,Fiz. Him. Stekla", **4**, 3, 256—262 (1978).
45. Ş. Solacolu, *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
46. L. L. Sperry, J. D. Mackenzie, ,,Phys. Chem. Glasses", **9**, 91 (1968).
47. J.E. Stanworth, *Physical Properties of Glass*, Oxford 1950.
48. J. M. Stevels, ,,Philips techn. Rev.", **13**, 293 (1952).
49. K. Takahashi, *Advances in Glass Technology*, Plenum Press, New York, 1962, p. 371.
50. V.V. Tarasov, *Novîe voprosi fiziki stekla*, Moskva. Gostroizdat, 1959.
51. E. Thilo, ,,J. Prikl. Himii", **29**, 1921 (1956).
52. E. Thilo, C. Wiecker, W. Wiecker, ,,Silikattechnik", **15**, 109 (1964).
53. A. Ubbelohde, *Plavlenie i Kristallicceskaia Struktura*, Moskva, Izd. Mir, 1969 p. 200—215.
54. V. Velea, *Tehnologia geamurilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965.
55. W. Vogel, K. Gerth, ,,Silikattechnik", **9**, 353—358 (1958).
56. W. Vogel, *Struktur und Kristalisation er Gläser*, VEB— Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.
57. W. Vogel, K. Gerth, ,,Glastechn Ber.", **31**, 15—27 (1958).
58. A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry* ed. a III-a, Clarendon Press, Oxford, 1962, p. 1055.
59. A.E.R. Westman, J. Crowther, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **37**, 420 (1954).
60. W. A. Weyl, E. C. Marboe, *The Constitution of Glasses. A. Dynamic Interpretation*, vol. 1, 2. New York — London, Interscience Publishers, 1962—1964.
61. A. F. Zac, *Proizvodstvo sortovoi posudi*, Moskva, Ghizlegpron, 1947.
62. A. K. Yakhkind, ,,J. Amer. Ceram. Soc.", **49**, 12, 670—675 (1966).

Biblioteca de fizică
Preţul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: dr. DELIA IACOB
Tehnoredactor: ȘTEFANIA MIHAI

Coli de tipar: 22,75
Bun de tipar: 26.VIII.87

c. 164 — I. P. Informația,
str. Brezoianu 23—25,
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 49